

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Інженерно-хімічний факультет

Кафедра екології та технології рослинних полімерів

«На правах рукопису»
УДК 628.168.3

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

_____ М.Д. Гомеля

«__» _____ 20__ р.

Магістерська дисертація

**на здобуття ступеня магістра
зі спеціальності 101 Екологія**

**на тему: «Розробка реагентів та технологій захисту обладнання систем
водопостачання від солевідкладення та корозії»**

Виконав (-ла):

студент (-ка) VI курсу, групи ЛЕ-71мп

Чупрова Крістіна Андріївна _____

Керівник:

проф., д.т.н., проф.

Шаблій Т.О. _____

Консультант:

Рецензент: _____

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць інших
авторів без відповідних посилань.

Студент (-ка) _____

Київ – 2018 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Інженерно-хімічний факультет

Кафедра екології та технології рослинних полімерів
Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-професійною програмою
Спеціальність (спеціалізація) – 101 «Екологія» («Екологічна безпека»)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Гомеля М.Д.

«__» _____ 20__ р.

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту
Чупровій Крістині Андріївні

1. Тема дисертації «Розробка реагентів та технологій захисту обладнання систем водопостачання від солевідкладення та корозії», науковий керівник дисертації Шаблій Тетяна Олександрівна, проф., д.т.н., проф, затверджені наказом по університету від «12» 11 2018 р. № 41-39/С

2. Термін подання студентом дисертації _____ 13.12.18 _____

3. Об'єкт дослідження: модельні розчини на основі дистильованої або водопровідної води з додаванням NaCl, CH₃COOH та нафти або ефіру петролейного; композиції травильних на основі соляної, сірчаної, фосфорної кислот з додаванням розчинів уротропіну та тіокарбаміду.

4. Вихідні дані:

1. Модельні нафтовмістні води, які містять NaCl- 30 г/дм³ і 100 г/дм³, CH₃COOH - 3 г/дм³, Na₂SO₃- 500 г/дм³, об'єм нафти 23 см³;
2. Інгібіторні композиції на основі алкілімідазолінів 10, 25, 50 мг/дм³ бензотриазолу 25 і 50 мг/дм³;
3. Модельні розчини з нафтопродуктами, які містять NaCl- 30 мг/дм³, CH₃COOH - 3 г/дм³, Na₂SO₃- 5 г/дм³, петролейний ефір 23 см³;
4. Інгібіторні композиції на основі алкілімідазолінів 50 мг/дм³ алкіпіридинів 50 мг/дм³;

5. Травильні розчини на основі: HCl 100 г/дм³, HCl :уротропін (100:5); HCl :уротропін:тіокарбамід (100:5:1); H_2SO_4 100 г/дм³, H_2SO_4 :уротропін (100:5); H_2SO_4 :уротропін:тіокарбамід (100:5:1); H_3PO_4 50 г/дм³, H_3PO_4 100 г/дм³, H_3PO_4 :уротропін (50:5); H_3PO_4 :уротропін:тіокарбамід (50:5:1); H_3PO_4 :уротропін:тіокарбамід (100:5:1), композиції Р-29 (рН=1,66), Р-33 20÷100 г/дм³.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити:

1. Визначити залежність швидкості корозії сталі 20 при температурних умовах 80 °С у водно-нафтових розчинах різного хімічного складу;
 2. Оцінка ефективності застосування алкілімідазолінів в якості інгібіторів корозії сталі у середовищах різного водно-нафтового складу;
 3. З'ясувати вплив запропонованих сумішей на зменшення швидкості корозії металу у водно-органічних розчинах;
 4. Оцінити корозійну агресивність композицій травильних розчинів для очищення металевих поверхонь масометричним методом та методом поляризаційного опору;
 5. Встановити залежності розчинності сульфату кальцію в кислих середовищах, які відрізняються хімічним складом та концентраціями;
 6. Оцінити ефективність використання запропонованих композицій в якості стабілізаторів накипоутворення через визначення стабілізаційного та протинакипного ефектів водних розчинів різного складу.
6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: 1. Залежність швидкості корозії сталі 20 від складу розчину; 2. Залежність поляризаційного опору від складу вихідного розчину в статичних умовах; 3. Інтенсивність розчинення сульфату кальцію від об'єму травильного розчину; 4. Склад модельних розчинів; 5. Вплив хімічного складу водних розчинів на швидкість корозії сталі 20 при температурі 80 °С; 6. Залежність коефіцієнту гальмування (КГ) та ступеню захисту від корозії (Z) сталі 20 від хімічного складу водних розчинів та композицій при температурі 80 °С; 7. Залежність ступеню захисту від корозії сталі 20 від кількісного та якісного складу вихідного розчину та інгібітора, температури ($t=30$ °С (94 години), $t=80$ °С (5 годин));
7. Перелік публікацій: 1. Шуриберко М. М., Гомеля М. Д., Шаблій Т. О., Чупрова К. А. Розробка реагентів для захисту обладнання систем водопостачання від солевідкладення та корозії // Технологический аудит и резервы производства – 2018. № 5/3 (43) – С. 27- 32.
2. Шуриберко М. М., Гомеля М. Д., Глущенко М. О., Чупрова К. А., Оверченко Т. А. Розробка нових композицій для зниження корозійної агресивності нафтовмісних вод // Технологический аудит и резервы производства – 2018. № 6 (43) – С. 23- 36.

8. Консультанти розділів дисертації*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

9. Дата видачі завдання 03.09.18

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Огляд літератури по темі магістерської дисертації	01.09.2017 – 30.09.2017	
2	Оформлення літературного огляду	01.10.2017 - 10.10.2017	
3	Розробка сумішей та дослідження їх ефективності зниження корозійної агресивності у нафтовмісних водах	11.10.2017 - 30.11.2017	
4	Визначення ефективності композицій на основі неорганічних кислот в якості корозійно-неагресивних травильних розчинів для відновлення поверхонь металевих труб, а також композицій для перманентного використання в процесах кондиціонування води.	30.11.2017 – 25.05.2018	
5	Оцінка ефективності використання запропонованих композицій	01.09.2018 – 15.10.2018	
6	Обробка та обговорення отриманих результатів	15.10.2018 – 10.11.2018	
7	Оформлення результатів магістерської дисертації	10.11.2018 – 19.12.2018	
8	Підготовка презентації	19.12.2018	
9	Представлення роботи до захисту	20.12.2018	

Студент

К.А. Чупрова

Науковий керівник дисертації

Т.О. Шаблій

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація: 114 с., 3 рис., 26 табл., 6 формул, 54 джерела, 2 додатки.

Мета роботи: розробка сумішей та дослідження їх ефективності зниження корозійної агресивності у нафтовмісних водах; визначення ефективності композицій на основі неорганічних кислот в якості корозійно-неагресивних травильних розчинів для відновлення поверхонь металевих труб, а також композицій для перманентного використання в процесах кондиціювання води.

Об'єкт дослідження: екологічно безпечні та надійні системи у нафтовидобувній та нафтопереробній промисловості, водоциркуляційні теплообмінні системи в енергетиці, промисловості та комунальних господарствах.

Предмет дослідження: процес захисту металевих конструкцій від корозії та накипоутворення.

Ключові слова: ІНГІБІТОРИ КОРОЗІЇ, СТАБІЛІЗАТОРИ НАКИПОУТВОРЕННЯ, ТРАВІЛЬНІ РОЗЧИНИ, ВІДНОВЛЕННЯ МЕТАЛЕВОЇ ПОВЕРХНІ, КОРОЗІЙНА АГРЕСИВНІСТЬ

ABSTRACT

The master's dissertation: 114 p., 3 fig., 26 tabl., 6 formulas, 54 sources, 2 applications.

Purpose: the development of mixtures and the study of their effectiveness in reducing corrosion aggressiveness in oil-containing waters; determination of the effectiveness of compositions based on inorganic acids as corrosion-non-aggressive pickling solutions for restoring the surfaces of metal pipes, as well as compositions for permanent use in the processes of water conditioning.

Object of research: ecologically safe and reliable systems in the oil and oil refining industry and ecologically safe water-circulation heat exchange systems in power industry, industry and communal enterprises.

Subject of research: assessment of corrosion of submitted compositions by the method of polarization resistance and massometric method.

Keywords: INHIBITORS OF CORROSION, STABILIZERS OF SCALE FORMATION, SOLUTIONS, RENEWAL OF THE METAL SURFACE, CORROSIVE AGGRESSIVENESS.

РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация: 114 с., 3 рис., 26 табл. 6 формул, 54 источника, 2 приложения.

Цель работы: разработка смесей и исследования их эффективности снижения коррозионной агрессивности в нефтесодержащих водах; определение эффективности композиций на основе неорганических кислот в качестве коррозионно-агрессивных травильных растворов для восстановления поверхностей металлических труб, а также композиций для перманентного использования в процессах кондиционирования воды.

Объект исследования: экологически безопасные и надежные системы в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, водо-теплообменные системы в энергетике, промышленности и коммунальных хозяйствах.

Предмет исследования: процесс защиты металлических конструкций от коррозии и накипеобразования.

Ключевые слова: ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ, СТАБИЛИЗАТОРЫ НАКИПЕОБРАЗОВАНИЯ, ТРАВИЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ, КОРРОЗИОННАЯ АГРЕССИВНОСТЬ.

ЗМІСТ

Вступ	10
Розділ 1. Літературний огляд	12
1.1 Захист металу від корозії у водних середовищах	13
1.2 Інгібування корозії металів в нафто- та водно-нафтових середовищах....	16
1.3 Створення некорозійноактивних розчинів травлення для відновлення поверхні металу	20
1.4 Застосування редокситів для знекиснення води	26
Розділ 2. Об'єкти та методи досліджень	34
2.1 Об'єкти досліджень.....	34
2.2 Матеріали, реактиви, обладнання.....	35
2.2.1 Реактиви	35
2.2.2 Обладнання	35
2.3 Методики дослідження для систем водопостачання.....	36
2.4 Методики дослідження для нафтовмісних вод	38
Розділ 3. Обговорення результатів	40
3.1 Композиції для зниження корозійної агресивності нафтовмісних вод....	46
3.2 Захист обладнання водопостачання від солевідкладень та корозії	48
Розділ 4. Старт-ап проект	59
4.1 Опис ідеї стартап-проекту	59
4.2 Визначення характеристик ідеї проекту	60
4.3 Технологічна здійсненність ідеї проекту.....	61

4.4 Характеристика потенційних клієнтів	63
4.5 Фактори загроз.....	64
4.6 Фактори можливостей	65
4.7 Ступеневий аналіз конкуренції на ринку	66
4.8 Аналіз конкуренції в галузі за М. Портером	67
4.9 Обґрунтування факторів конкурентоспроможності.....	68
4.10 Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін	68
4.11 SWOT – аналіз стартап-проекту	69
4.12 Вибір цільових груп потенційних споживачів.....	69
4.13 Визначення базової стратегії розвитку	70
4.14 Визначення базової стратегії конкурентної поведінки	70
4.15 Визначення стратегії позиціонування.....	71
4.16 Визначення ключових переваг концепції потенційного товару	71
4.17 Визначення меж встановлення ціни.....	72
4.18 Формування системи збуту	72
4.19 Концепція маркетингових комунікацій	73
Висновки	74
Список використаної літератури	75
Додаток А	83
Додаток Б	90

ВСТУП

Особливе місце в житті людини займає вода. Із всіх видів природних ресурсів вона використовується в найбільшій кількості. Загальна кількість води, що споживає світове господарство, вже досягло приблизно 6 тис. км³ на рік. Найбільші об'єми води використовуються сьогодні у водооборотних системах промисловості та енергетики (4,509 млрд. м³).

На практиці під час експлуатації виробів із металів та їхніх сплавів доводиться стикатися з явищем руйнування їх під впливом зовнішнього середовища. Процес руйнування металів при взаємодії їх з навколишнім природним та промисловим середовищем називають корозією.

Найчастіше при корозії метал окислюється з утворенням іонів металу, які при подальших перетвореннях дають різні продукти корозії. Корозія може бути викликана як хімічним, так і електрохімічним процесом.

Захист металевих конструкцій від корозії та накипоутворення є не аби якою актуальною темою для досліджень в області екології та водопідготовки.

Комплексне використання реагентів для очищення трубопроводів та застосування стабілізаторів накипоутворення дозволить підвищити ефективність та надійність експлуатації обладнання в системах тепlopостачання, в водоциркуляційних системах охолодження при захисті трубопроводів в газо- та нафтодобувній галузі.

Нафтовмісні мінералізовані води багаті на агресивні складові у складі, саме через них відбувається швидка корозія металевих конструкцій, що призводить до швидкого знищення обладнання та трубопроводів. Як наслідок пешочергове завдання – захистити металеві конструкції від корозії у нафтовмістих середовищах. Перспективність використання інгібіторів актуально не тільки у нафтопереробці, але і для захисту обладнання та трубопроводів від корозії у середовищах з підвищеною мінералізацією. В присутності нафти та нафтопродуктів у значних концентраціях завдяки

адсорбції імідазолінових азотмістких кілець на металі відбувається гідрофобізація його поверхні за рахунок вуглеводневих радикалів імідазолінів. Завдяки цьому на металі утворюється міцна вуглеводна плівка, що і є захистом від корозії.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНІ МЕТОДИ КОНДИЦІОНУВАННЯ ВОДИ ДЛЯ ОБОРОТНИХ СИСТЕМ

На сьогоднішній день діючі підприємства переходять на використання інгібіторів корозії металів та накипоутворення, тим самим модернізуючи системи водокористування, зокрема, системи охолодження. Як факт, після довготривалої експлуатації даних систем повної заміни трубопроводів та апаратури не проводиться. Як наслідок, продукти накипоутворення та корозії вкривають внутрішні поверхні теплообмінного обладнання та трубопроводи [1], це призводить до зниження ефективності теплопереносу та практично повне нівелювання ефективності інгібіторів корозії та стабілізаторів накипоутворення.

Нафтовмісні мінералізовані води багаті на агресивні складові у складі, саме через них відбувається швидка корозія металевих конструкцій, що призводить до інтенсивного знищення обладнання та трубопроводів. Як наслідок пешочергове завдання – захистити металеві конструкції від корозії у нафтовмістих середовищах.

Захист металевих конструкцій від корозії та накипоутверення є не аби якою актуальною темою для досліджень в області екології та водопідготовки. Зокрема, створення комплексних та недорогих інгібіторів корозії та осадковідкладень, які є ефективними в широкому температурному діапазоні та універсальними для різних видів металів та різних за хімічним складом розчинів.

Огляд проблем корозії [2] охоплює різні види корозійних проблем, наприклад: сольова корозія, кисла корозія, гальванічна корозія, мікробіологічно індукована корозія.

В огляді також розглядаються такі питання, як вплив екологічних та матеріальних факторів на коефіцієнт корозії; застосування сучасних технологій пом'якшення цих проблем з корозією, включаючи розробку матеріалів, застосування хімічних інгібіторів та застосування захисних шарів [2].

1.1 Захист металу від корозії у водних середовищах

Як відомо, корозія найчастіше зустрічається у водних середовищах, тому можна виділити такі типи деградації:

- рівномірна корозія;
- точкова корозія;
- стрес-корозія;
- гальванічна корозія.

Проблема захисту металів від корозії у високомінералізованих водах є досить складною. Проведені дослідження показали, що будь-які інгібітори пасиваційного типу поліфосфати та фосфонати і т.п. неефективні або є стимуляторами корозії. Це пояснюється неможливістю утворення пасиваційної плівки на поверхні металу через високу концентрацію хлорид- або сульфат-аніонів. По тій же причині низькою ефективністю характеризуються інгібітори адсорбційного типу. Суттєвого зниження швидкості корозії можна досягти лише при використанні інгібіторів в концентраціях понад 20 мг/дм³, що є економічно недоцільним [3].

Також у морських середовищах корозія посилюється утворенням деструктивних біоплівок, які містять сульфатвідновлюючі бактерії, які сприяють корозії шляхом утворення H₂S [4]. Корозійно утворені біоплівки часто стійкі до інактивації біоцидами, оскільки бактерії біоплівки захищені матрицею з екзополімерних речовин. Проте біоплівка утворює ендоспори *Paenibacillus polymyxa*, які можуть фактично пригнічувати корозію.

В роботі [4] технологія Solgel та іммобілізовані мікроорганізми об'єднані в унікальне покриття, яке пригнічує корозію на алюмінієвих сплавах, будучи недорогим, ефективним та екологічно чистим. Ендоспори *P. polytuxa* здатні витримувати концентрацію розчинника до 50 % і концентрацію кислоти до 1,5 М і проростати в біотичному золь-гелевому покритті. Дослідження електрохімічної спектроскопії та лінійної поляризаційної стійкості показали, що вкриті ендоспорами покриття демонструють стійкість до корозії.

В роботі [5] були визначені фотохімічні складі метанольних екстрактів листя і кореневих частин Анабасиса, а також оцінка їх впливу в якості зеленого інгібітору корозії м'якої сталі (E24) в нейтральному розчині (NaCl 3,5%). Фотохімічний скринінг, виконаний для метанольних екстрактів, показав наявність поліфенолів, танінів, алкалоїдів, відновлювальних з'єднань і слідів білків, каротиноїдів, кумаринів і серцевих глікозидів. Електрохімічне дослідження проводилося з використанням вимірюванням поляризації і електрохімічного імпедансу. Аналіз поверхні металу проводився за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM) в поєднанні з EDS. Ефективність інгібування збільшувалася зі збільшенням концентрації і досягала значень 86 і 87 % відповідно для 10 % -ної концентрації метанольних екстрактів з листя і кореневих частин рослини *Anabasis aretioides*. Обидва інгібітора діють як змішаний тип з переважанням катодного ефективности для екстракту листя і анодної ефективности для екстракту кореня.

Авторами [6] запропоновано активний корозійно-безпечний дешевий протинакипний реагент, який отримано на базі розчинного у воді полімеру, синтезованого полімеризацією лужного органосилікату (метилсиліконату калію) і кислоти (саліцилової, лимонної або винної), використаних в приблизно рівних масових кількостях. В практичному використанні доза рекомендованого реагенту повинна складати 0.2÷50 мг/дм³.

Аби уникнути виникнення корозії (системи охолодження води) і відкладень солей твердості (системи опалення) рекомендовано використовувати фосфонати [7], фосфонокарбовані кислоти і/або полікарбонові кислоти [8], органічні фосфонати цинку [9], 2-гідроксофосфонооцтову кислоту з концентрацією $0.1 \div 10 \text{ мг/дм}^3$ [10] (вона стабілізує розчини, що містять іони заліза (II), заліза (III), алюмінію, цинку). Як варіант запропонована розробка інгібування карбонатного та сульфатного накипу кальцію з поліефірного полікарбоксилатного, як антискалат для систем охолодження води [11].

Додавання таких полімерів до технологічної води разом з розчинними солями цинку захищають металеву поверхню від корозії, зокрема залізо і сталь, що контактують з вказаною водою [11], [3]. Одночасна добавка ортофосфату запобігає утворенню накипу.

Для стабілізації водних розчинів, що містять солі цинку, та запобігання їх осадження при наявності високої лужності або аніонів-осаджувачів, таких як: фосфат-іони, запропоновано використовувати полімери, які містять ≥ 5 мольних % мономеру формули $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})-\text{R}'-\text{X}_n$, де R-H або алкіл $\text{C}_1 - \text{C}_4$; R' - мостикова УВ-група C_1-C_{12} ; X – $\text{SO}_3 \text{ M}$, -OH або –COOM; M-H або інші катіони і $n=1 \div 10$.

Для запобігання утворення накипу і корозії у водних системах розроблено спосіб обробки води [12], в якому одночасно відбувається підкислення, дозування 14 водорозчинних полімерів, фосфонатів та інших реагентів. Підкислення можна проводити з допомогою CO_2 з будь-якого доступного джерела, наприклад, з димових газів, мінеральних або органічних кислот. В якості водорозчинних полімерів можна використовувати фосфати та поліфосфати. В перелік реагентів, які використовуються для обробки води, можуть входити солі цинку, силікати, хромати, молібдати, лігносульфонати, нітрити, органічні кислоти та інші.

Серед основних напрямків вирішення проблеми корозії є розробка нового акустичного методу активації біовугілля. У цьому дослідженні розглядалась здатність біовугілля адсорбувати $\text{Ni}(\text{II})$ в якості небезпечного забруднювача. Підвищення його адсорбційної здатності проводилась за рахунок додавання додаткового азоту і фосфористих та кисневмісних ділянок з використанням механізму ультразвукової хімічної модифікації. Для досягнення цієї мети біовугілля був фізично модифікований низькочастотними ультразвуковими хвилями (USB), був хімічно оброблений фосфорною кислотою (H_3PO_4), а потім функціоналізованою сечовиною ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$). Кавітація, викликана ультразвуковими хвилями, відлущувала і розривала правильну форму графітових оксидних шарів біовугілля, очищувала гладкі поверхні і збільшувала пористість і проникність вуглецевмісної структури біовугілля. Можна зробити висновок, що таке модифіковане біовугілля допомагає захистити здоров'я людини від корозії металів і іонів, що руйнують трубопроводи в містах із застарілою інфраструктурою [13].

1.2 Інгібування корозії металів в нафто- та водно-нафтових середовищах

Корозія металів в неелектролітах, в рідких та водно-нафтових середовищах, що не мають електропровідність (нафта, нафтопродукти та інші органічні сполуки), становить небезпеку для резервуарів, трубопроводів та іншого обладнання в системі транспорту та зберігання нафти та нафтопродуктів. Вуглеводні, які входять до складу нафти і моторних палив в чистому вигляді і при відсутності води неактивні по відношенню до металів. Небезпечними в корозійному відношенні вони стають при наявності в них сірчистих сполук (меркаптанів, сірководню, сірчистого газу та інше) [14].

Корозія металів в нафтопродуктах має свої специфічні особливості і в значній мірі визначається наявністю в них розчиненої і вільної води. В реальних

умовах зберігання, транспортування та застосування нафтопродуктів відбувається постійне насичення їх водою і конденсація її на металевих поверхнях. Вміст води в паливах може коливатися в широких межах [від 0,001 до 0,01 % (мас.)] і залежить від умов експлуатації техніки і від кліматичних факторів [15]. Головним джерелом накопичення води в нафтопродуктах є атмосферна волога, яка при зміні температури нафтопродуктів і стінок резервуарів (паливних баків та ін.) конденсується на металевих поверхнях [16].

Гальмування корозії в нафтовій промисловості є економічно важливим і технічно складним процесом. Органічні одношарові інгібітори корозії були ефективно використані для зменшення корозійних станів вуглецевих сталей у виробничих та переробних середовищах [17]. Комбінація коливальної спектроскопії, термодесорбційної спектроскопії та електронно-спектроскопічних методів була використана для вивчення взаємодій молекул інгібіторів корозійної моделі з характерними поверхнями заліза. Розподіл алкантіолу вивчався для ряду нормальних і заміщених молекул тіолу. Розпад за допомогою β -гідридного елімінування обмежує термічну стійкість нормальних алкантіолів. Метилзаміщення на β -ділянці покращує термічну стійкість і призводить до можливої олігомеризації на поверхні. Олігомеризація також спостерігається при дослідженні розпаду тіофену, що призводить до покращення корозійного гальмування цього шару.

Контроль корозії для резервуарів зберігання надлишкових нафтопродуктів є справжньою проблемою через такі фактори:

1. Великі та складні геометрії резервуарів;
2. Близькість анодів до дна резервуара, конструкція, електрична ізоляція тощо.

Проблема ще більше ускладнюється такими положеннями, як система виявлення витоків, вторинна захисна оболонка або спеціальні конструкції фундаменту. Недостатній/невідповідний контроль корозії може становити

серйозну небезпеку для навколишнього середовища в разі витоку/просочування сирої нафти з великих резервуарів для зберігання. Для оцінки ефективності реалізованих рішень в роботі [18] було описано різноманітні пропозиції, реалізовані для досягнення ефективного контролю корозії в резервуарах для зберігання надземних нафтових резервуарів.

Застосування ефективного інгібування корозії в процесі виробництва нафти і газу є необхідним для довгострокового використання вуглецевої сталі в агресивних системах. Вуглецева сталь як матеріал з низькою вартістю вимагає належної перевірки ефективності інгібування корозії для забезпечення операційної цілісності. Такі фактори, як нові підходи відновлення, нормативні акти та нові експозиції на місцях (наприклад, більш високим вмістом H_2S) стимулювали розробку нових протоколів випробувань. Недостатнє розуміння фундаментальних основ може привести до фатальних підводних каменів як у конструкції випробувань, так і в протоколах. Немає стандартів, які визначають потребу в програмі тестування, однак для належної кваліфікації можуть знадобитися контрольні точки як на кордонах, так і в межах середовища. Базуючись на поєднанні досвіду роботи та внутрішнього тестування на інгібіторах корозії, були розроблені методики тестування на інгібіторах для забезпечення ефективного розгортання інгібування корозії в його середовищі. Спільне розуміння процесів корозії, операцій нафти та газу та лабораторних методів випробувань є визначальним фактором для ефективно оцінки інгібіторів корозії [19].

Корозія вуглецевої сталі при наявності змішаних родовищ при застої в умовах морської води є серйозною проблемою. У [20] зразки напівпровідної сталі зі змішаними відкладеннями магнетиту, карбонату кальцію та морського піску, піддавались дії майже дезоксигенової морської води протягом 180 днів. Результати показали більшу корозію під родовищами, ніж в інших місцях.

Для морської води, яка була оброблена фільтрацією та ультрафіолетовим (УФ) опроміненням, спостерігається менш суворий ефект. Додавання нітрату, який використовується на практиці для контролю виробництва бактерій H_2S в нафтових резервуарах, призвело до найбільш агресивної локалізації корозії під родовищами [20].

Важливо обрати ефективні методи виявлення дефектів корозії для забезпечення безпеки експлуатації трубопроводів. З огляду на те, що однорідна корозія, точкова корозія, викликані воднем корозійні розтріскування легко виникають під напругою у високополярних газових полях. В роботі [21] були досліджені можливості адаптації трьох зовнішніх методів виявлення:

- перехідний електромагнітний метод;
- перевірка магнітної пам'яті металу;
- технологія ультразвукових хвиль теоретичним і прикладним аналізом.

У статті [22] мета полягала у вивченні корозійної поведінки трубопровідної сталі API X65 в модельній емульсії CO_2 / олія / вода з використанням технології втрати ваги, методу потенційно-динамічної поляризації та характеристики технології обробки поверхні.

Тести на втрату ваги проводили в 3-х літровому автоклаві та досліджували вплив температури, парціального тиску CO_2 , зменшення об'єму води та швидкості потоку на коефіцієнт корозії сталі трубопровідної арматури API-X65. Електрохімічні дослідження проводилися в триелектродній електрохімічній комірці з температурою випробувань $60\text{ }^{\circ}C$, а парціальний тиск CO_2 становив 1 атм за рахунок реєстрації потенціалу/часу та потенційно-динамічних характеристик поляризації. Морфологія поверхні та поперечного перерізу корозійних виробів визначали за допомогою скануючої електронної мікроскопії. Фази корозійних продуктів накипу досліджували за допомогою рентгенівської дифракції.

Результати показали, що вміст води в емульсіях є основним контролем коефіцієнта корозії сталі API-X65 в умовах багатозфазного потоку CO_2 / олія / вода і суттєво впливає на корозійну морфологію. У випадку вищої водної або чистої водної фази на поверхні сталі відбувається загальна корозія. В разі, коли вміст води став менше 70 відсотків, морфологія корозії перетворилася на локалізовану корозію. Сира нафта знизила швидкість корозії і відіграла роль інгібітора. Сира нафта заважала корозійним відкладенням розчинятись у середовищі та змінювати розмір та характер накопичення кристалічного зерна, товщини та структури корозійних продуктів. Таким чином, це вплинуло на коефіцієнт корозії. Основним продуктом корозії з API-X65 стали карбонати, які можуть працювати як захисна плівка. Результати [22] роботи можуть бути корисними при виборі відповідних інгібіторів корозії та цільових антикорозійних заходів для когерентного середовища CO_2 / олія / вода.

1.3 Створення некорозійноактивних розчинів травлення для відновлення поверхні металу

У промисловості під час процесу очищення поверхні від продуктів корозії та накипу широко застосовуються кислотні середовища.

Соляна, сірчана, азотна, фосфорна і оцтова кислоти – це кілька поширених агресивних розчинів, які використовуються для очищення металевих поверхонь.

Проте недоліком застосування таких кислот для відновлення обладнання є їх підвищена агресивність, яка сприяє збільшенню швидкості корозії металу. Кілька типів органічних інгібіторів застосовують для гальмування розчинення металів у кислих середовищах. Наявність гетероатомів (O, S, N і P) і π – електронів у вигляді кон'югації є одними з найбільш характерних особливостей органічних інгібіторів. Ці частини молекул, що містять гетероатом, діють як

чудові інгібітори корозії металів і сплавів в агресивних кислотних розчинах [23].

Авторами [24] пропонується композиція для видалення та запобігання накипу у водних середовищах, яка складається із взятих в стехіометричних співвідношеннях карбонових кислот:

1. Лимонної;
2. Саліцилової;
3. Винної;
4. Бензойної;
5. Оцтової або їх суміші;
6. Аміну (моно-, ди-, триізопропаноламіну, моно-, ди-, триетаноламіну, диетиламіну і їх суміші).

У роботі [25] запропонований нефосфористий сополімер, сополімер акрилової кислоти і ізопренілполіетоксікарбоксилата, який синтезують і використовують в якості багатофункціонального інгібітора накипу для карбонату кальцію, сульфату кальцію і фосфату кальцію.

У порівнянні з декількома діючими комерційними інгібіторами, данна композиція має чудову здатність контролювати осадження кальцію, з пригніченням утворення CaCO_3 приблизно на 88,67% і пригніченням утворення CaSO_4 на 97,07 % при рівнях 8 і 3 мг/дм³ відповідно. Він також зберігає чудову здатність запобігати утворенню $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ з ефективністю інгібування 98,92 % при низькому рівні 4 мг/дм³.

Новий антискалант (акрилова кислота - щавлева кислота - металлілметоксіполіетіленгліколь, [AA-HPEZ]), синтезували за допомогою радикальної сополімеризації, а структура інгібіторів характеризувалася інфрачервоною спектроскопією Фур'є, гідрогеновим ядерним магнітним резонансом та карбоновим ядерним магнітним резонансом. Здатність полімеру зменшувати накіп карбонату кальцію і сульфату кальцію тестували методами

статичного накипоутворення. Ефективність інгібування АА-НРЕЗ в шкалах CaCO_3 і CaSO_4 становила 90,6 % і 100 %, відповідно 8 і 4 мг/дм³. Продуктивність сополімера при інгібуванні осадження CaCO_3 і CaSO_4 була краще, ніж полі (акрилова кислота), полі (епоксіянтарна кислота) і гідролітичні полі (малеїновий ангідрид). АА-НРЕЗ демонструє відмінні протинакипні властивості для шкали CaCO_3 навіть для розчину з більш високою температурою і підвищеною твердістю [26].

Для інгібування накипу на поверхні мембрани зворотнього осмосу раціонально використання методу [27], в якому значення рН на вході було знижено шляхом продувки CO_2 . Це призвело до збільшення розчинності неорганічних солей у воді й як наслідок – виділення основних іонів в потоці концентрату. Отже продування CO_2 через воду – це успішна процедура, щоб пригнічувати утворення накипу на поверхні мембрани. Крім того, CO_2 був визнаний більш екологічно чистим, ніж антискаланти, оскільки побічні продукти не були отримані в потоці концентрату.

Запропоновано спосіб стабілізаційної обробки води, який передбачає введення нітрилотриметилфосфонової кислоти або двоокиспропанолтетраметилфосфонової кислоти і солі цинку. Їх вводять у вигляді комплексної сполуки і додатково – нітрит натрію і галогенід лужного металу при співвідношенні, %:

1. Нітрилотриметилфосфонат цинку або двоокиспропанолтетраметилфосфонат цинку $30 \div 70$;
2. Нітрит натрію $10 \div 40$, галогенід лужного металу $20 \div 60$ [28].

Іони кальцію та магнію є основними компонентами накипоутворення в різних джерелах води, особливо морських. Накип солей кальцію і магнію викликає проблеми при різних промислових операціях, таких як установка зворотного осмосу, нагрівальна одиниця багатоступеневої фреон-дистиляції, концентраційна робота гірничо-металургійної промисловості міді, моторна

вода, система охолодження води в енергетичній промисловості та операції з нагрівання води нафтою та газом виробництво [29].

Загалом, накипоутворення впливає на ефективність роботи, що призводить до збільшення витрат на виробництва, а також витрат на технічне обслуговування обладнання. Контроль рН, застосування стабілізаторів накипоутворення та нанофільтраційна обробка води були впроваджені в якості промислових операцій для запобігання накипоутворення на підприємствах. Однак недоліки цих технологій можуть змусити шукати альтернативні технології, які можуть бути потенційно ефективними [29].

У публікації [29] обговорюються проблеми утворення накипу під час використання морської води. В роботі було проведено оцінку існуючих та нових підходів контролю накипоутворення. Ідентифікація нових технологій контролю накипоутворення була проведена з використанням біометричного аналізу. Порівняння технологій було зроблено за допомогою матриці House of Quality (HOQ).

Авторами були визначені нові такі технології: біоелектрохімічна система; біомінералізація; біосорбент; клітини мікробіологічного опріснення; методи поетапного осадження та екстракції; діоксид вуглецю як осаджувач; газогідрат; ультразвукова кристалізація; ємнісна деіонізація.

Порівняння технологій показало, що нанофільтрація, як загальна технологія, може стати належним підходом для забезпечення доцільності та ефективності процесу відшкодування, тоді як нові технології із використанням мікроорганізмів знесолення можуть стати потенційною альтернативою у майбутньому [29].

Як реагент для запобігання утворення осадів нерозчинних солей, продуктів корозії та ін. на поверхнях технологічного обладнання запропонована композиція, яка забезпечує синергетичний ефект і яка складається з полімеру (поліmaleати, поліакрилати, поліметакрилати і їх суміші) і аліфатичного

поліаміну з формулою: $R[NH-(CH_2)_3]_n NH_2$, де R – аліфатичний радикал, що містить 12÷18 атомів вуглецю, $n=1\div6$. Переважне співвідношення по сухій речовині: 5÷15 % аліфатичного поліаміну і 85÷95 % полімеру [30].

Показана [31] можливість використання тетрагідрофталевих кислот, а також їх моноамідів та N-оксиїмідів в якості ефективних інгібіторів накипоутворення в теплообмінних апаратах зворотного водопостачання.

Як варіант ефективної стратегії захисту металів від корозії є використання наноконтейнерів з інгібіторами корозії, які самовідновлюються. В запропонованій технології [32] показано, як отримують інгібітор бензотриазол за допомогою лігандного обмінного підходу. Синтезовані на основі ZIF – 7 @BTA наночастинки можуть швидко вивільняти інгібітор BTA на подряпані ділянки металевих поверхонь, забезпечуючи ефективність інгібування 99,4 % в кислих умовах. Крім того, наночастинки ZIF – 7 @BTA далі розподіляються в полімерній матриці для отримання антикорозійного покриття з метою підвищення корозійної стійкості в кислому середовищі.

Ідея роботи [33] полягає в повторному використанні водних екстрактів недопалків як інгібіторів корозії для металевої поверхні, так як ці відходи містять велику кількість нікотину, який володіє властивостями інгібірування корозії. Була вивчена тенденція інгібірування корозії відторгнення сигарет (водні екстракти недопалків) на поверхні заліза в кислому середовищі, методами електрохімічного імпедансного спектроскопії і поляризації для аналізу характеристик середовища на залізному електроді. У дослідженнях поляризаційних кривих (нахили Тафель) щільність струму як катодного, так і анодного сильно залежить від присутності водного екстракту недопалків в корозійному середовищі.

Водний екстракт недопалків виконує роль змішаного інгібітора. Результати цього дослідження дуже корисні з наукової точки зору, а також з точки зору промислового застосування. Крім того, дослідження має важливе

значення, оскільки немає належного процесу переробки цих відходів, щоб підтримувати чисте довкілля. Можливо, деякі люди можуть кинути виклик тому, що дослідження може стимулювати куріння; проте, якщо їх прийняти позитивно, дослідження пропонує дуже економічне й екологічно безпечне рішення для боротьби з відходами сигарет.

В останні роки як один з ефективних інгібіторів корозії м'якої сталі в кислих середовищах був зареєстрований поліметіланілін. Беручи до уваги основне обмеження нерозчинності поліметіланіліна РМА, було запропоновано перетворити РМА в водорозчинний композит з використанням підтримучого полімерного полівінілпіролідону, щоб отримати більш високу розчинність і ефективність інгібування корозії. Водорозчинний композитний полі (вінілпіролідон – метіланілін) був синтезований за допомогою хімічної окисної полімеризації. Його інгібуючий вплив на м'яку сталь в 1 М НСІ було досліджено з використанням методів втрати ваги та електрохімічним методом [34].

У роботі [35] запропоновано синтезований водорозчинний полі (N-вінілімідазол) карбоксиметілхітозановий композит (CMCh-g-PVI) з хітозану, який застосовується в якості інгібітора корозії для API X70 в 1 М НСІ. Склад CMCh-g-PVI значно зменшив корозію сталі X70 в порівнянні з еквімолярною концентрацією хітозану і карбоксиметілхітозану в тому ж середовищі через утворення стійких захисних полімерних плівок на поверхні металу. Це було підтверджено за допомогою скануючої електронної мікроскопії, атомно-силової мікроскопії та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Глибоке дослідження електрохімічної корозії проводилося після обробки поверхні металу хлоридом з використанням потенціодинамічної поляризації і спектроскопічних методів електрохімічного імпедансу на попередньо очищених підкладках. Цей полімерний композит може мати майбутнє в якості

ефективного інгредієнта в композиціях інгібіторів корозії для обробки поверхні металу [35].

В роботі [36] представлено результати експериментальних досліджень по визначенню швидкості корозії у кислотних водо–органічних розчинниках етиленгліколю, пропіленгліколю, метанолу і етанолу. При проведенні досліджень контролювали потенціали корозії, будували динамічні поляризаційні криві.

Вплив інгібітора *Agave Americana Extract* (AAE) на корозію м'якої сталі в 0,5 М H_2SO_4 досліджували методом потенціодинамічної поляризації і спектроскопії електрохімічного імпедансу (EIS). Досліджено вплив концентрації інгібітора на процес корозії. AAE діє як інгібітор змішаного типу, і ефективність інгібування зростає в залежності зі збільшенням концентрації інгібітора до 81,87 % при 2000 ppm. Формування інгібіторної плівки було підтверджено аналізами ATR-FTIR і SEM [37].

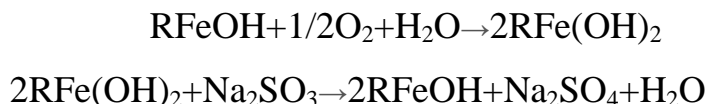
1.4 Застосування редокситів для знекиснення води

Редоксити являють собою високомолекулярні речовини, що містять функціональні групи, здатні до оборотного окислювально-відновного перетворення. Перші згадки про ці матеріали відносяться до початку п'ятидесятих років. До теперішнього часу синтезовано досить велика кількість редокситів на органічній та неорганічній основі, лінійних і тривимірних, в формі зерен, волокон і мембран. Значну групу складають металовмісні редоксити, в порах яких знаходиться дисперсний метал. До класу редокситів відносять багато речовин, які виконують окисно-відновну функцію в живих організмах [38].

Редоксит– це органічно-мінеральне утворення, яке виготовляється на базі катіоніту КУ-2-8. У форму катіоніта вводяться і закріплюються на поверхні

зерен іони заліза із змінною валентністю. Редоксит має високу ємність за киснем 3500 мг-екв/кг і максимальну робочу температуру 120.

Виробничі дослідження показали, що вилучення кисню на поверхні зернистого матеріалу каталізатора відбувається за 2-3 секунди. Одночасно, редоксит виступає як оновлювач при недостатчі сульфіту натрію у воді, і як відновлювач при надлишку, що стабілізує процес підготовки води при різному коливанні її витрати.



Нова технологія знекиснення води з каталітичним фільтром запроваджена в теплових мережах м. Мелітополя (продуктивність 60 м/год), Житомира (80 м/год), Білої Церкви, Дніпропетровська та ін. Виробничі дослідження показали надійність і ефективність роботи запропонованої технології. Концентрація кисню у воді знижувалась після Redox-K фільтра до 10-30 мкг/дм³ при допустимій нормі для теплових мереж 50 мкг/дм³ [39].

Введення металу (Ag, Fe, Cu) в іоніт призводить до утворення металвмісного редокситу зі змішаною іонною та електронною провідністю, що реалізується за допомогою протиіонів, металевого компонента та полімерної матриці. Загальна електропровідність впливає на металевий характер, окислюваність металу, його здатність утворювати іонні та оксидні продукти, а також стеричні фактори (кількість металу, об'єм пор, зайнятих металом). Адекватна кількість металу зменшує енергію активації іонітної провідності [40].

Полімери на основі окисно-окисної системи гідрокінон-хінону, отримані шляхом вінілування галогенованих сполук та полімеризації мономерів, що містять окисно-відновну систему. В останньому випадку склад та структура макромолекул відомі з високою точністю, і тому вони легко характеризуються. Використовуючи ці макромолекули для видалення кисню з води, було встановлено, що редокситні властивості полімерів електронного переносу (ЕТР)

були тісно пов'язані з кількістю окисно-відновних функцій на полімерній матриці [41].

В даний час одним з перспективних методів підготовки природних вод є стабілізація, в якій використовуються окислювачі на основі іонообмінних матеріалів. Цей метод обробки води дозволяє істотно знизити корозійну агресивність води. Використання модифікованих катіонітів та аніонітів дає можливість більш ефективного процесу очищення, допомагає зменшити економічні витрати при роботі обладнання для очищення води [42].

Найкращим варіантом зниження корозійної агресивності води є видалення із неї кисню. Розчинений кисень зазвичай видаляється за допомогою окислювальних матеріалів, тобто іонітів, модифікованих редукуючими агентами [43].

У зв'язку з цим було вивчено [43] модифікування іонітів шляхом обробки певної кількості поміщених в катіоніт колони з застосуванням модифікуючих реагентів у заданій послідовності в обраних оптимальних умовах модифікації. Як модифікатор використовувалась сіль з хімічним елементом змінної валентності – сульфат залізу. Доведено, що іоніт у вигляді Fe^{2+} ефективно відновлює кисень на ранній стадії. Недоліком способу є десорбція заліза з поверхні іоніту та його заміна іонами кальцію.

Ще одним варіантом знекиснення води є синтез нових електронних переносних полімерів.

Спосіб [44] пропонує полімери на основі окислювально-відновлювальної системи гідрохінон-хінону, які готуються з додаванням гідрохінону та метилгідрохінону до парахлорметилстиролу. Інші отримані шляхом вінілування галогенованих сполук та полімеризації мономерів, що містять окисно-відновнювальну систему. В останньому випадку склад та структура макромолекул відомі підвищеною точністю. Використовуючи ці макромолекули для видалення кисню з води, було встановлено, що редокситні

властивості полімерів електронного переносу були тісно пов'язані з кількістю окисно-відновлювальних функцій на полімерній матриці.

Мета роботи [45] полягала в з'ясуванні: природи електродного потенціалу мідновмісних редокситів, ролі високодисперсного стану металевго компонента, сорбційних властивостей іонообмінної основи і механізму реалізації сталого електродного потенціалу.

Було встановлено, що стаціонарний потенціал мідновмісних редокситів на катіонітній основі в H^+ - формі в розчинах іонів двохвалентної міді зміщується в бік негативних значень в порівнянні з потенціалом міді. Реалізується рівновага між ультрадисперсною міддю і протиіонами міді (II), активність яких визначається рівновагою H^+ між редокситом і розчином.

Відбувається еквівалентна і надеквівалентна сорбція іонів двохвалентної міді. Вона ускладнюється процесами розчинення-перекристалізації дисперсної міді, що позначається на розподілі протиіонів. Вроботі розраховані ефективні значення активності протиіонів міді і водню.

Також термодинамічно встановлений кількісний зв'язок рівноважного електродного потенціалу мідновмісного редокситу з активністю іонів міді і іонів водню. Зіставлення теорії і експерименту показало, що значення електродного потенціалу мідновмісного редокситу визначається компромісним впливом ультрадисперсного стану металу і сорбційних властивостей носія.

Як висновок було запропоновано механізм реалізації сталого електродного потенціалу металвмісних редокситів з високою реакційною здатністю металевго компонента. Він заснований на обмеженні процесу перекристалізації високодисперсного металу внаслідок його фіксації на полімерному носії та зниження рухливості іонів металу як протиіонів [45].

Значно простішим способом є отримання та регенерація редокситів на основі аніонітів. В данній роботі [46] аніоніт АВ-17-8 переводили в SO_3^{2-} - форму при обробці аніоніту сульфітом та бісульфітом натрію. Відновлювальна

здатність даних редокситів сягає 2100-2300 мг-екв/дм³ і є вдвічі більшою в порівнянні з редокситом, модифікованим сполуками Fe. Перевагою даних сорбентів є також простота їх отримання та регенерації.

Відомо, що води поступають в тепломережу, як правило, пом'якшеними та знесоленими і вилучення з них кисню на редокситах аніонного типу відбувається досить добре. Проте використання даних сорбентів для необробленої або технічної води має певні обмеження. Насамперед, на ефективність роботи даного іоніту та тривалість фільтроциклів буде впливати аніонний склад води. За високих концентрацій аніонів можлива десорбція сульфіту із сорбенту. Тому було проведено дослідження по визначенню впливу основних аніонів, присутніх у воді, а саме: хлоридів, сульфатів та карбонатів на процес десорбції сульфит-аніонів з аніоніту АВ-17-8.

Робота [47] досліджувала ефективність редокситу АВ-17-8. Було встановлено, що:

1. Редоксит має достатньо велику обмінну ємність по сульфітах;
2. Сорбція сульфитів не залежить від складу та концентрації розчину;
3. Відновлювальна здатність редокситу не залежить від характеристик води, так як при знекисненні дистильованої та водопровідної води відновлювальна ємність редокситу однакова і дорівнює ПДОЄ по сульфит-аніонам;
4. Наявність у воді хлоридів, карбонатів та сульфатів впливає на десорбцію сульфитів з аніоніту АВ-17-8, відбувається їх вимивання;
5. Процес регенерації редокситу визначається концентраційним фактором, а не селективністю іоніту.

Висновки до розділу 1

В результаті огляду наукових публікацій та патентів за останні роки було проаналізовано основні і нові методи інгібування та захисту металу і трубопроводів від корозії у водних та нафтосередовищах.

Агресивна дія корозійних середовищ призводить до посилення корозії обладнання, резервуарів, труб та трубопровідної арматури [48].

Зміна корозійної агресивності водонафтової емульсії відбувається співвідношення водної фази з вуглеводною, її складу, складу і кількості газоподібних речовин. Під час розробки нафтових родовищ зі свердловини на поверхню надходить нафтогазоводяна суміш, яка складається з нафти, нафтового газу та пластової води. Наступним кроком є видалення механічних домішок, сірководню, вуглекислого газу, солей тощо із нафти і нафтового газу. Після чого відокремлюється пластова вода з подальшою утилізацією в різних цілях родовища. Корозійна агресивність складових, що виділяються в процесі обробки нафти, залежить від їх хімічного складу та інших факторів. Насичені вуглеводні, що входять до складу вуглеводневого газу, який відокремлюється від нафти є причиною корозійних пошкоджень. Саме під час при видобутку і переробці нафти, газу, що містять сірководень і вуглекислий газ вступають в реакцію із киснем повітря, як наслідок корозія протікає інтенсивніше.

За своїми діелектричними властивостями газовий конденсат схожий на нафту, але у присутності сірководню, вуглекислого газу, кисню і води він стає корозійно-активним.

Саме не більше 0,5 %. сірки присутньо в більшості випадків нафт. Сірка може бути присутня в нафті у декільких станах: вільномий стан, у вигляді сірководню і сірчистих органічних сполук. В свою чергу до складу пластових вод входять: карбонати лужних і лужно-земельних металів, хлориди, сульфати, які являють собою складні багатокомпонентні системи. Висока електропровідність, якою вони характеризуються сприяє інтенсивному протіканню електрохімічної корозії. Корозійний вплив води на конструкційні матеріали залежить від загальної мінералізації води [49]. У жорсткій воді утворення захисної вапняної плівки більш імовірно [50], ніж у м'якій, тому жорсткі води менш агресивні, ніж м'які, по відношенню до сталі. Підсилення

корозії відбувається за рахунок вже утворених осадів оксидів і сульфідів заліза, що мають високі абразивні властивості у потоці води.

Високою корозійною агресивністю характеризуються нафтопродукти, які застосовуються в різних галузях нафтопромисловості. Якщо розглянути нефраси – нафтові розчинники, то їх основні властивості:

- здатність видаляти органічні забруднення з поверхні металів;
- швидко розчинятися;
- утворювати мінімальну кількість відкладень;
- висока корозійна агресивність через наявність в розчинниках сірчистих сполук.

Підсумувавши все вище написане, можна зробити висновок: якісний і кількісний спектр складу розчинів настільки широкий, що проблема боротьби з корозією сталі в водонафтовому середовищі є досить складною та актуальною проблемою.

Тому актуальними є дослідження з пошуку дієвих композицій для зниження корозійної агресивності нафтовмісних вод в залежності від їх нафто-мінерального складу та визначення оптимальних параметрів.

На сьогоднішній день діючі підприємства переходять на використання інгібіторів корозії металів та накипоутворення, тим самим модернізуючи системи водокористування, зокрема, системи охолодження. Як факт, після довготривалої експлуатації даних систем повної заміни трубопроводів та апаратури не проводиться. Як наслідок, продукти накипоутворення та корозії вкривають внутрішні поверхні теплообмінного обладнання та трубопроводи [51], це призводить до зниження ефективності теплопереносу та практично повне нівелювання ефективності інгібіторів корозії та стабілізаторів накипоутворення. Вдалий підбір композиції, для очищення поверхні трубопроводів від відкладень, є запорукою для подальшого тривалого використання інгібіторів з економічної точки. Захист металевих конструкцій від

корозії та накипоутверення є не аби якою актуальною темою для досліджень в області екології та водопідготовки.

Зокрема, створення комплексних та недорогих інгібіторів корозії та осадковідкладень, які є ефективними в широкому температурному діапазоні та універсальними для різних видів металів та різних за хімічним складом розчинів.

Все це направлено з ціллю захисту металевих конструкцій із подальшим подовженням строку їх використання та економічного заощадження за рахунок подовження строку експлуатації.

РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Об'єкти дослідження

Об'єктами дослідження дипломної роботи є:

1. Модельні розчини на основі дистильованої або водопровідної води з додаванням NaCl, CH₃COOH та нафти або ефіру петролейного (табл. 2.1);
2. Композиції на основі на основі алкілімідазолінів та бензотриазолу, алкілімідазолінів та алкіпіридинів;
3. Композиції травильних розчинів на основі соляної, сірчаної, фосфорної кислот, з додаванням уротропіну або уротропіну з тіокарбамідом.

Склад модельних розчинів з їх назвами наведено у табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Склад модельного розчину	Назва розчину
<i>77 см³ мінералізованої води:</i> – дистильована вода; – 30 г/дм ³ NaCl; – 3 г/дм ³ CH ₃ COOH	P-1
<i>77 см³ мінералізованої води:</i> – дистильована вода; – 30 г/дм ³ NaCl; – 3 г/дм ³ CH ₃ COOH; – 500 г/дм ³ Na ₂ SO ₃	P-2
<i>77 см³ мінералізованої води:</i> – дистильована вода; – 30 г/дм ³ NaCl; – 3 г/дм ³ CH ₃ COOH <i>23 см³ нафти</i>	P-3

77 см ³ мінералізованої води: – дистильована вода; – 30 г/дм ³ NaCl; – 3 г/дм ³ CH ₃ COOH 23 см ³ нафти (30 °C)	P-3*
77 см ³ мінералізованої води: – водопровідна вода; – 30 г/дм ³ NaCl; – 3 г/дм ³ CH ₃ COOH 23 см ³ нафти	P-4
77 см ³ мінералізованої води: – водопровідна вода; – 100 г/дм ³ NaCl; – 3 г/дм ³ CH ₃ COOH 23 см ³ нафти	P-5

Примітка: * – температура розчину 30 °C.

2.2 Матеріали, реактиви, обладнання

2.2.1 Реактиви:

- Еріохрома-чорного Т (хромоген чорний);
- аміачно буферний розчин,
- трилон Б.

2.2.2 Обладнання:

- мірні циліндри місткістю 250 см³, 150 см³;
- електронні ваги лабораторні, клас точності по ГОСТ 2410;
- мірні колби місткістю 500, 1000, 2000 см³;
- стакани В-1-100, В-1-250 ТХС по ГОСТ 25336Е;
- піпетки 2-го класу точності по ГОСТ 20292-74;
- набір посуду різного об'єму;
- індикатор поляризаційного опору Р5126 (Україна) та двохелектродного датчика від корозійно-індикаторної установки УК-2 (Україна) з електродами із сталі 20;
- електроди зі сталі 20.

2.3 Методики дослідження для систем водопостачання

Попередні дослідження [52] дають змогу виявити синергетичний ефект захисту поверхні металу від корозії завдяки композиції тіокарбаміду та уротропіну. Логічно, що в роботі були використані композиції травильних розчинів в присутності уротропіну або уротропіну з тіокарбамідом на основі соляної, сірчаної, фосфорної кислот.

Здійснення оцінки корозії представлених композицій проводилась двома способами:

1. Методом поляризаційного опору;
2. Масометричним методом.

Визначення поляризаційного опору відбувалось за допомогою індикатору поляризаційного опору P5126 (Україна) та двохелектродного датчика від корозійно-індикаторної установки УК-2 (Україна) з електродами із сталі 20, попередньо оброблених та зважених. У данну в ємність, об'ємом 150 см³ було встановлено датчик, через певні проміжки часу продовж двох годин за допомогою індикатора P5126 вимірювали поляризаційний опір R_p (Ом). Величина поляризаційного опору обернено-пропорційна швидкості корозії металу.

Визначення швидкості корозії відбувалось масометричним способом, за різницею мас зразку, що кородує, в грамах до та після корозії. Час проведення дослідів становив від 18 до 23 годин.

Проведення дослідів відбувалось в нерухомих середовищах при температурі 15–20 °С у вільному контакті води з повітрям.

Для визначення масометричного показника корозії використовувалась формула 2.1.

$$K_m = \frac{(m_1 - m_2)}{S \cdot \tau}, \text{ , г/(м}^2 \cdot \text{год)} \quad (2.1)$$

де m_1 – первісна маса зразка, г;

m_2 – маса зразка після випробування, г;

S – площа зразка, м²;

τ – тривалість випробувань, год.

Значення глибинного показника корозії розраховувалась за формулою:

$$\Pi = \frac{K_m \cdot 8,76}{d_{me}}, \text{ (мм/рік)} \quad (2.2)$$

де K_m – масометричний показник корозії, г/(м²·год):

d_{me} – густина металу, г/см³;

8,76 – коефіцієнт, розрахований з кількості годин на рік (8760), поділеного на 1000.

За допомогою зміни жорсткості води при її нагріванні проводилась оцінка ефективності розроблених композицій в якості стабілізаторів накипоутворення.

Визначення стабілізаційного ефекту (СЕ) проводили у закритих ємностях при температурі 90–100 °С протягом 5 годин. Протинакипний ефект визначали при температурі 40–60 °С у відкритих склянках при упарюванні води 37,5 % (коефіцієнт упарювання 1,6). Стабілізаційний ефект визначений за формулою:

$$CE = \left(1 - \frac{Ж_{поч} - Ж_{зал}}{Ж_{поч} - Ж_0} \right) \cdot 100, \% \quad (2.3)$$

де $Ж_{поч}$, $Ж_{зал}$ – відповідно початкова та залишкова жорсткість води, мг-екв/дм³;

$Ж_0$ – залишкова жорсткість води без застосування стабілізатора, мг-екв/дм³.

Протинакипний ефект розраховували за формулою:

$$ПЕ = \frac{Ж_{звл}}{Ж_{поч}} \cdot 100. \% \quad (2.4)$$

Залишкову концентрацію іонів жорсткості в пробах визначали за допомогою трилонометрії з індикатором еріохромом чорним T [53].

2.4 Методики дослідження для нафтовмісних вод

В роботі розроблені суміші на основі алкілімідазолінів. Був проведений аналіз їх ефективності захисту від корозії для сталі 20 за допомогою масометричного метода. Визначення швидкості корозії масотметричним методом було проведено в нерухомих середовищах за різницею мас зразку, що кородує, в грамах, до та після корозії.

При температурному режимі $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ дослід проводився 9 годин, а у випадку значень температури, які сягали $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ дослід тривав 5 годин. Масометричний показник коррозії розраховувався за формулою 2.1, що згадувалась вище.

На основі розрахованих значень масометричних показників корозії визначали коефіцієнт гальмування та ступінь захисту від корозії. Коефіцієнт гальмування (K_r) розраховували за формулою:

$$K_r = \frac{W^o}{W_i}, \quad (2.5)$$

де W^o – масометричний показник корозії без застосування інгібітора, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$;

W_i – масометричний показник корозії із застосування інгібітора, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$.

Ступінь захисту корозії розраховували за формулою:

$$Z = \left(1 - \frac{1}{K_r}\right) \cdot 100. \% \quad (2.6)$$

В якості середовища використовували модельні розчини на основі дистильованої або водопровідної води з додаванням NaCl (30 г/дм³ або 100 г/дм³), CH₃COOH (3 г/дм³) та нафти або ефіру петролійного.

Висновки до розділу 2

1. Визначено поляризаційний опір за допомогою індикатору поляризаційного опору P5126 (Україна) та двохелектродного датчика від корозійно-індикаторної установки УК-2 (Україна).
2. Визначена швидкість корозії масометричним способом.
3. Розраховані: глибинний показник корозії стабілізаційний ефект (СЕ), протинакипний ефект, коефіцієнт гальмування (КГ), ступінь захисту корозії.

РОЗДІЛ 3 ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

3.1 Композиції для зниження корозійної агресивності нафтовмісних вод

На першому етапі досліджень визначали залежність швидкості корозії сталі 20 від хімічного складу водних розчинів (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 Вплив хімічного складу водних розчинів на швидкість корозії сталі 20 при температурі 80 °С

Модельний розчин	Тип розчину	Швидкість корозії, W , г/(м ² ·год)
77 см ³ мінералізованої води: – дистильована вода; – 30 г/дм ³ NaCl; – 3 г/дм ³ CH ₃ COOH	P-1	4,0352505
77 см ³ мінералізованої води: – дистильована вода; – 30 г/дм ³ NaCl; – 3 г/дм ³ CH ₃ COOH; – 500 г/дм ³ Na ₂ SO ₃	P-2	2,643785
77 см ³ мінералізованої води: – дистильована вода; – 30 г/дм ³ NaCl; – 3 г/дм ³ CH ₃ COOH 23 см ³ нафти	P-3	2,820036
77 см ³ мінералізованої води: – дистильована вода; – 30 г/дм ³ NaCl; – 3 г/дм ³ CH ₃ COOH 23 см ³ нафти (30 °С)	P-3*	0,320234
77 см ³ мінералізованої води: – водопровідна вода; – 30 г/дм ³ NaCl; – 3 г/дм ³ CH ₃ COOH 23 см ³ нафти	P-4	4,71243

77 см ³ мінералізованої води: – водопровідна вода; – 100 г/дм ³ NaCl; – 3 г/дм ³ CH ₃ COOH 23 см ³ нафти	P-5	5,510204
---	-----	----------

Примітка: * – температура розчину 30 °С

Як видно з отриманих результатів (табл. 3.1), солоні розчини (дистильована вода; 30 г/дм³ NaCl; 3 г/дм³ CH₃COOH) мають високу корозійну агресивність. Показник швидкості корозії у такому розчині становить 4,0352505 г/(м²·год). Сульфат натрію, що присутній у воді, зменшує агресивність води в 1,5 рази (W=2,643785 г/(м²·год). Це відбувається за рахунок зв'язування розчиненого у воді кисню сульфатом натрію.

Нафта вже сама по собі має інгібуючий ефект. Тому, в умовах солоного розчину за нафтою у співвідношенні (розчин:нафта – 3,35) з температурою 80 °С, швидкість корозії сталі зменшується майже в два рази. Якщо говорити про конкретні цифрові данні, то показник швидкості корозії знижується до 2,820036 г/(м²·год). За умов температури 30 °С цей показник становить всього 0,320234 г/(м²·год).

Корозійна агресивність суттєво залежить від мінералізації води.

Після заміни дистильованої води на водопровідну, ми спостерігаємо збільшення показника мінералізації води, це приведено у табл. 3.1. З тими самими концентраціями солей, але вже у водопровідній воді показники швидкості корозії зростають до 4,71243 г/(м²·год).

Ці показники перевищують отриманні данні по дистильованій воді в 1,67 раз. А зі підвищенням ще і сольової складової розчину (100 г/дм³ NaCl) швидкість корозії сталі зростає до 5,510204 г/(м²·год).

Наступним етапом роботи було встановлення впливу алкілімідазолінів на корозійну агресивність нафтовмісних водних розчинів (P-1, P-2, P-3, P-3*, P-4, P-5) з різними робочими концентраціями (0–50 мг/дм³) (рис. 3.1).

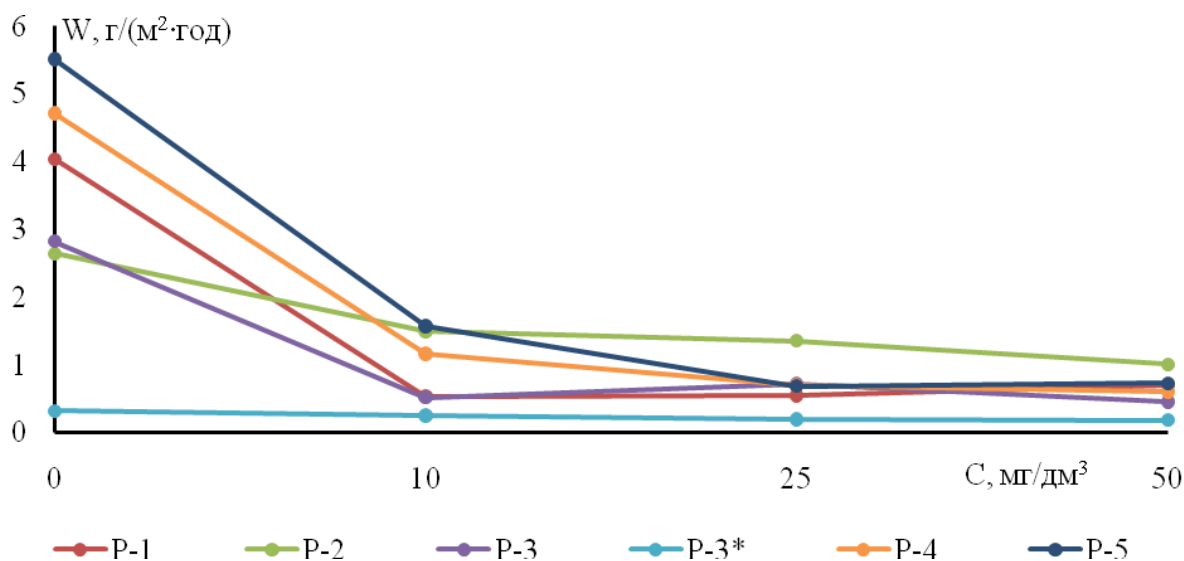


Рис. 3.1. Залежність швидкості корозії сталі 20 від складу вихідного розчину Р-1–Р-5 (табл. 3.1) та концентрації алкілімідазолінів при температурі 80 °С

Агресивність вихідного середовища є основною причиною зменшення інтенсивності швидкості корозії металу в присутності алкілімідазолінів, це видно з рис. 3.1. Чим більша агресивність середовища, тим вищий прояв ефективності алкілімідазолінів.

Під час дослідження найагресивнішого середовища (Р-5) було зафіксовано, що при концентрації 0 мг/дм³ швидкість корозії дорівнює 5,510204 г/(м²·год), після збільшення концентрації до 25 мг/дм³ показник швидкості корозії зменшився до 0,68323 г/(м²·год). Присутність нафти у розчині впливає на природне зменшення вихідної агресивності води. Вихідна швидкість корозії нафтовмісного розчину становить 2,820036 г/(м²·год). Зменшення швидкості корозії до 0,51948 г/(м²·год) відбувається у разі застосування алкілімідазолінів з концентрацією 10 мг/дм³ при температурі 80 °С. Вихідна швидкість корозії сталі (температура 30 °С, концентрація інгібітора 25 мг/дм³) зовсім невелика (0,320234 г/(м²·год)), а в разі застосування алкілімідазолінів вона практично не змінюється і становить 0,196878 г/(м²·год).

Щоб підвищити ефективність алкілімідазолінів було розроблено композиції на їх основі. В роботі проводились визначення ефективності композицій алкілімідазолінів+бензотриазол у різних співвідношеннях компонентів. Обраховані результати коефіцієнту гальмування (K_G) та ступеню захисту від корозії (Z) занесені представлені у табл. 3.2.

Таблиця 3.2 Залежність коефіцієнту гальмування (K_G) та ступеню захисту від корозії (Z) сталі 20 від хімічного складу водних розчинів та композицій при температурі 80 °С

Тип розчину	Реагент	Швидкість корозії, W , г/(м ² ·год)	Коефіцієнт гальмування, K_z	Ступінь захисту, Z , %
Р-1	—	4,035251	—	—
	10 мг/дм ³ алкілімідазолінів	0,538033	7,50	86,67
	25 мг/дм ³ алкілімідазолінів	0,547310	7,37	86,43
	50 мг/дм ³ алкілімідазолінів	0,705009	5,72	82,52
	25 мг/дм ³ бензтриазол	2,404614	1,68	40,41
	10 мг/дм ³ алкілімідазолінів 10 мг/дм ³ бензтриазол	1,892393	2,13	53,10
	25 мг/дм ³ алкілімідазолінів 25 мг/дм ³ бензтриазол	1,512059	2,67	62,53
	50 мг/дм ³ алкілімідазолінів 50 мг/дм ³ бензтриазол	1,512059	2,65	62,32
Р-2	—	2,643785	—	—
	10 мг/дм ³	1,493506	1,77	43,519

	Алкілімідазоліні В			
	25 мг/дм ³ Алкілімідазоліні В	1,354360	1,95	48,77
	50 мг/дм ³ алкілімідазолінів	1,066790	2,48	59,65
Р-3	—	2,820036	—	—
	10 мг/дм ³ алкілімідазолінів	0,51948	5,43	87,58
	25 мг/дм ³ алкілімідазолінів	0,71429	3,95	74,67
	50 мг/дм ³ алкілімідазолінів	0,45455	6,20	83,88
	25 мг/дм ³ алкілпіридинів	2,814410	1,01	0,216
	25 мг/дм ³ алкілімідазолінів 25 мг/дм ³ алкілпіридинів	0,825190	3,42	70,74
Р-3*	—	0,320234	—	—
	10 мг/дм ³ алкілімідазолінів	0,253128	1,27	20,96
	25 мг/дм ³ алкілімідазолінів	0,196878	1,63	38,52
	50 мг/дм ³ алкілімідазолінів	0,183555	1,75	42,68
	25 мг/дм ³ бензтриазолу	0,234099	1,37	26,90
	50 мг/дм ³ бензтриазолу	0,215692	1,49	32,65
Р-4	—	4,71243	—	—
	10 мг/дм ³ алкілімідазолінів	1,159555	4,06	75,39
	+25 мг/дм ³ алкілімідазолінів	0,695733	6,77	85,24
	+50 мг/дм ³ алкілімідазолінів	0,602968	7,82	87,21
	+25 мг/дм ³ бензтриазолу	2,502218	1,88	46,90

	+50 мг/дм ³ Бензтриазолу	1,748004	2,70	62,91
Р-5	—	5,510204	—	—
	25 мг/дм ³ алкілімідазолінів	0,683230	8,07	87,60
	25 мг/дм ³ бензтриазол	1,889973	2,92	65,70
	10 мг/дм ³ алкілімідазолінів 10 мг/дм ³ Бензтриазол	0,630798	8,74	88,55
	25 мг/дм ³ алкілімідазолінів 25 мг/дм ³ бензтриазол	0,575139	9,58	89,56
	50 мг/дм ³ алкілімідазолінів 50 мг/дм ³ бензтриазол	0,575139	9,58	89,56

Примітка: * – температура розчину 30 °С

Мінералізовані розчини, до складу яких входить хлорид натрію, є дуже агресивними щодо корозії металу. Це видно з отриманих результатів, що приведені у табл. 3.2. Під час використання алкілімідазолінів в якості інгібіторів корозії сталі відбувається захист металу. При концентрації інгібітора 10 мг/дм³ спостерігається максимальний захисний ефект із ступенем захисту від корозії - 86,67 %. При збільшенні концентрації алкілімідазоліну до 50 мг/дм³ ступінь захисту від корозії знижується до 82,52 %. Бензтриазол – менш дієвий інгібітор, якщо порівнювати з алкілімідазолінами. Так, при його концентрації 25 мг/дм³ ступінь захисту від корозії становить всього 40,41 %. Підвищення ступеню захисту від корозії не відбувається у випадку композицій на основі алкілімідазолінів та бензтриазолу. Значення показника ступеню захисту від корозії залишаються приблизно усередненими, як було показано по окремим компонентам.

При порівнянні мінералізованої води, в якій присутній сульфід натрію (Р-2) з розчином Р-1, менша агресивність спостерігається у другому випадку. Проте і ефект застосування алкілімідазолінів в даному випадку значно менший. При концентраціях інгібітора на рівні 10–50 мг/дм³ ступінь захисту від корозії знаходиться в діапазоні 43–60 %.

Агресивність нафтовмісних мінералізованих розчинів (Р-3) в порівнянні з розчинами без нафти (Р-1) має менші показники. Однак швидкість корозії, як видно з табл. 3.2 в таких розчинах всеодно висока. Алкілімідазоліни в нафтовмісних розчинах зумовлюють захист металу від корозії.

Виначено, що оптимальнішою дозою інгібітора для таких розчинів є 10 мг/дм³ ($Z=81,58\%$). При подальших збільшеннях концентрації підвищення ступеню захисту від корозії сталі 20 не відбувається. Під час використання алкілпіридинів у нафтовмісних середовищах з метою інгібування коррозії металів був досягнений нульовий ефект. Коефіцієнт гальмування складає 1,01.

Наявність алкілпіридинів в композиції з алкілімідазолінами (25 мг/дм³ і 25 мг/дм³ відповідно) до покращення захисного ефекту не призводить. Ступінь захисту від корозії має практично такі ж показники, як і при застосуванні чистих алкілімідазолінів (25 мг/дм³) і складає 70,74 %.

Так само суттєвого захисного ефекту в нафтовмісному середовищі не мають композиції з алкілімідазолінами та бензтриазолом. Так, коефіцієнт гальмування для даних інгібіторів в концентраціях 10–50 мг/дм³ знаходиться в межах 1,27–1,75. Збільшення значень даного показника є характерним для алкілімідазолінів, з ступенем захисту від корозії на рівні 20,96–42,68 %.

Швидкість корозії металу підвищується в умовах збільшення мінералізації води (Р-4, Р-5), за таких жорстких умов високий ступінь захисту сталі від корозії забезпечують алкілімідазоліни та бензтриазол.

Алкілімідазоліни з концентраціями 10, 25, 50 мг/дм³ мають показники коефіцієнту гальмування на рівні 4,06, 6,77, 7,81 відповідно, що відповідає ступеню захисту 75,39, 85,24, 87,21 %.

Ефективність бензтриазолу у ролі інгібітора значно менша. Його максимальний ефект ($Z=62,91$ %) досягається при дозі бензтриазолу 50 мг/дм³.

Збільшення концентрації солей в розчині підвищує захисний ефект інгібіторів. При концентрації 25 мг/дм³ для алкілімідазолінів ступінь захисту від корозії зростає до 87,60 %, а для бензтриазолу – до 65,70 %.

У випадку комплексної дії алкілімідазолінів та бензтриазолу в умовах жорстких мінералізованих нафтовмісних вод при температурі 80 °С досягається високий показник захисту металу від корозії. В композиціях зі співвідношенням реагентів (10+10) мг/дм³, (25+25) мг/дм³, (50+50) мг/дм³ коефіцієнт гальмування становить 8,74–9,58, що відповідає ступеню захисту від корозії 88,55–89,56 %.

В подальшому були проведені дослідження по визначенню ефективності композицій для зниження корозійної агресивності вод, що містять нафтопродукти на прикладі петролійного ефіру (нафтовий ефір, масло Шервуда). Це суміш легких аліфатичних вуглеводнів (пентанів і гексанів), яка отримується з супутніх нафтових газів і легких фракцій нафти. Результати по визначенню ефективності запропонованих інгібіторів наведено в табл. 3.3.

Як видно з табл. 3.3, з підвищенням температури з 30 °С до 80 °С швидкість корозії в мінералізованому розчині з ефіром зростає в 10 разів – з 0,311353 г/(м²·год) до 3,089054 г/(м²·год).

Додаткова агресивність викликана наявністю сульфідів у розчині. При температурі 30 °С і концентрації сульфїту натрію 5 г/дм³ швидкість корозії складає 0,4204 г/(м²·год). Зумовлено це тим, що петролейний ефір є леткою речовиною з невисокою температурою випаровування.

При використанні алкілімідазолінів в якості інгібітора в концентрації 50 мг/дм³ за температурних умов 30 °С, показник ступеню захисту від корозії незначний і становить усього 31,379 %. У випадку досліду з температурою 80 °С відбувається зникнення захисного ефекту ($W=4,369202$ г/(м²·год)). Це зумовлено тим, що при високих температурах гідрофобна захисна плівка на поверхні металу дуже легко руйнується.

Сам інгібітор не в змозі створювати захисну плівку, але з легкістю видаляє дану суміш вуглеводнів з поверхні сталі при нагріванні. Інгібуючий ефект розчину з присутнім сульфідом натрію і температурою 30 °С проявляє себе краще за рахунок зв'язування кисню сульфід-аніонами. При цьому ступінь захисту від корозії складає 45,305 %.

Таблиця 3.3 Залежність ступеню захисту від корозії сталі 20 від кількісного та якісного складу вихідного розчину та інгібітора, температури ($t=30$ °С (94 години), $t=80$ °С (5 годин))

Модельний розчин	Реагент	Температура, t , °С	Швидкість корозії, W , г/(м ² ·год)	Коефіцієнт гальмування, K_z	Ступінь захисту, Z , %
77 см ³ мінералізованої води: – дистильована вода; – 30 г/дм ³ NaCl; – 3 г/дм ³ СН ₃ СООН 23 см ³ ефіру петролійного	–	30	0,311353	–	–
	–	80	3,089054	–	–
	50 мг/дм ³ Алкілімідазолінів	30	0,213654	1,457	31,379
		80	4,369202	<1	–
	50 мг/дм ³ Алкілпіридинів	30	0,383393	<1	–
		80	7,1872223	<1	–
77 см ³ мінералізованої води:	–	30	0,4204	–	–

– дистильована вода; – 30 г/дм ³ NaCl; – 3 г/дм ³ CH ₃ COOH; – 5 г/дм ³ Na ₂ SO ₃ <i>23 см³ ефіру петролійного</i>	50 мг/дм ³ Алкілімідазолі нів		0,229937	1,828	45,305
	50 мг/дм ³ Алкілпіридині в		0,328129	1,281	21,948

Застосування алкілпіридинів (50 мг/дм³) в якості інгібіторів корозії сталі не має ефективних показників (табл. 3.3), результат його застосування має зворотній ефект – збільшення корозії металу. Зовсім незначний результат зафіксовано лише в присутності сульфіту натрію при температурі 30 °С. Ступінь захисту становить в даному випадку 21,948 %.

3.2 Захист обладнання систем водопостачання від солевідкладень та корозії

Об'єктом дослідження є екологічно безпечні водоциркуляційні теплообмінні системи в промисловості та комунальних господарствах. На діючих підприємствах в ході модернізації систем водокористування часто переходять на використання інгібіторів корозії металів та накипоутворення. Після довгого періоду використання даних систем зміна технічного оснащення не проводиться. Одне з найвразливіших місць відновлення є наявність продуктів накипоутворення та корозії на внутрішніх поверхнях теплообмінного обладнання. За рахунок цих утворень ефективність теплопереносу знижується, а ефективність інгібіторів корозії та стабілізаторів накипоутворення нівелюється.

Сталь 20 є найпоширенішим сплавом на сьогоднішній день, який застосовується продовж тривалого періоду в машинобудівній галузі.

Механічні властивості цієї сталі мають велике поширення в котлобудуванні, виготовленні труб і нагрівальних елементах різного

призначення. Відповідно всі дослід у даній роботі проводили саме зі сталлю 20.

Результати приведені на графіку (рис. 3.2), відображають незначний поляризаційний опір водопровідної води м. Києва (Україна) в статичних умовах, який складає 305–316 Ом. Істотну корозію сталі 20 спричиняють розчини соляної, сірчаної, фосфорної кислот, у концентраціях 10 %.

Поляризаційний опір даних розчинів складає відповідно 5,3; 8,4 та 15,1 Ом. Швидкість корозії сталі відбувається за рахунок адсорбування даних аніонів на поверхні металу, які утворюють сполуки, що мають гарну розчинність. Найагресивнішими є хлорид-аніони, які здатні легко проникати через захисні поверхневі плівки металу.

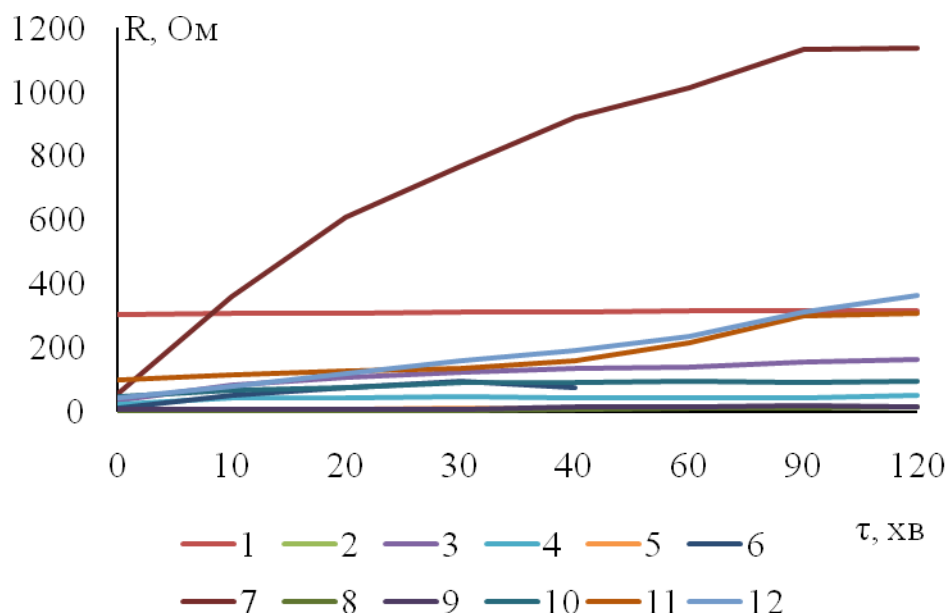


Рис. 3.2. Залежність поляризаційного опору від складу вихідного розчину в статичних умовах: 1 – водопровідна вода (м. Київ, Україна); 2 – HCl (100 г/дм³); 3 – HCl :уротропін (100:5); 4 – HCl :уротропін:тіокарбамід (100:5:1); 5 – H_2SO_4 (100 г/дм³); 6 – H_2SO_4 :уротропін (100:5); 7 – H_2SO_4 :уротропін:тіокарбамід (100:5:1); 8 – H_3PO_4 (50 г/дм³); 9 – H_3PO_4 (100 г/дм³); 10 – H_3PO_4 :уротропін

(50:5); 11 – H_3PO_4 :уротропін:тіокарбамід (50:5:1); 12 – H_3PO_4 :уротропін:тіокарбамід (100:5:1)

Зростання поляризаційного опору (зростання захисного ефекту) у розчині відбувається при наявності уротропіну з концентрацією 5 г/дм^3 .

Максимальний захисний ефект через дві години спостерігається для наступних сумішей:

- соляної кислоти та уротропіну в співвідношенні 100:5, ($R_p = 164,5 \text{ Ом}$);
- сірчаної кислоти з уротропіном (100:5), ($R_p = 75,3 \text{ Ом}$);
- фосфорної кислоти та уротропіну (50:5), ($R_p = 94,5 \text{ Ом}$).

Якщо порівнювати швидкість корозії у водопровідній воді та даних середовищах, то швидкість в другому випадку більша.

Не можна зробити однозначний висновок щодо додавання тіокарбаміду.

Застосування його в суміші з соляною кислотою та уротропіном (100:5:1) супроводжується негативним ефектом – зниження поляризаційного опору до $49,8 \text{ Ом}$. При тих самих умовах, але в середовищі фосфорної кислоти даний показник сягає значень водопровідної води і становить 365 Ом . Неймовірні значення зростання поляризаційного опору до 1136 Ом є результатом в разі застосування в суміші сірчаної кислоти.

Результати, отримані з використанням різних методів наведено у табл. 3.4.

Таблиця 3.4 Корозія сталі в кислотних розчинах і композиціях

№	Розчин	Концентрація, г/дм^3	Показник корозії	
			масометричний, $\text{г/м}^2 \cdot \text{год}$	глибинний, мм/рік, (масометричний метод/метод поляризаційного опору)
1	Водопровід на вода	—	0,014012	0,015618
2	HCl	50	2,903103	3,229766

3	HCl	100	5,192697	5,776991/10,63869
4	HCl Уротропін	50 5	0,203566	0,226472
5	HCl Уротропін	50 10	0,247372	0,275206
6	HCl Уротропін	100 5	0,324675	0,361209/0,392655
7	HCl Уротропін	100 10	0,373634	0,415676
8	H ₃ PO ₄	50	2,591353	2,882938/2,734004
9	H ₃ PO ₄	100	3,865855	4,300849/2,898746
10	H ₃ PO ₄ Аміак	100 5	0,302843	0,336919
11	H ₃ PO ₄ аміак тіокарбамід	100 5 1	0,131168	0,145927
12	H ₃ PO ₄ аміак тіокарбамід	50 5 1	0,183512	0,204161
13	P-29	(pH=1,66)	0,106881	0,118907

Результати, які представлені у табл. 3.4, інформують про те, що корозійна агресивність спостерігається у всіх композиціях. І як видно, вона більша, ніж у водопровідній воді, глибинний показник корозії якої складає 0,015618 мм/рік. Також можна зауважити, що композиція P-29 характеризується найменшою корозійною агресивністю серед розглянутих варіантів.

Данні масометричного показника корозії запропонованої композиції становить 0,106881 г/(м²·год), глибинний показник корозії відповідає 0,118907 мм/рік.

Розроблена композиція Р-29 на основі ортофосфорної кислоти, використовується в якості реагента для очищення від продуктів накопичення – карбонатів та сульфатів кальцію. Його ефективність руйнування хімічно осадженого гіпсу складає не менше 90 %. Тому можна вважати, що композиція Р-29 є дієвим корозійнонеагресивним реагентом для очищення обладнання систем водопостачання від солевідкладення та корозії.

Важливою проблемою, що виникає в більшості випадків на підприємствах – це утворення осаду на нагріваючих поверхнях теплообмінного обладнання. Навіть при попередній стабілізаційній обробці води для водоциркуляційних систем головним питанням лишається усунення накипу з поверхонь трубопроводів та обладнання.

Особливе хвилювання викликає осад сульфату кальцію, розчинність якого в кислотах значно менша в порівнянні з карбонатом кальцію, як це показано на прикладі ортофосфорної кислоти (табл. 3.5).

Таблиця 3.5 Розчинність карбонату та сульфату кальцію в ортофосфорній кислоті різної концентрації

Концентрація H_3PO_4 , г/дм ³	Розчинність, г/дм ³	
	CaCO_3	CaSO_4
10	10,3–10,9	5,9–6,4
20	20,4–20,8	6,5–6,9
30	31,4–32	7,2–7,7
50	43,1–43,6	10,4–10,9
100	49,8–50,3	11,4–11,9

При концентраціях ортофосфорної кислоти 10–100 г/дм³, розчинність CaCO_3 в 4,5 рази більша, ніж CaSO_4 .

Слід відмітити, що ортофосфорна кислота має значно меншу здатність до розчинення сульфату кальцію в порівнянні з іншими неорганічними та органічними кислотами і становить 11,4–11,9 г/дм³ для 10 % розчину (табл. 3.6).

Таблиця 3.6 Розчинність сульфату кальцію у воді та кислотах

Реагент	Концентрація, г/дм ³	Розчинність CaSO ₄ , г/дм ³
Водопровідна вода	—	1,76
H ₃ PO ₄	30	7,2–7,7
	50	10,4–10,9
	100	11,4–11,9
HCl	30	24,5–24,9
	50	30,3–30,8
	100	36,2–36,7
Оксиетилендифосфонова кислота (ОЕДФК)	30	12,1–12,6
	50	13,4–13,9
	100	18,0–18,5
Нітрилтриметилфосфонова кислота (НТМФК)	30	9,3–9,8
	50	11,7–12,2
	100	17,7–18,2
Сульфамінова кислота	30	7,5–8,0
	50	10,2–10,7
	100	17,6–18,1
H ₃ PO ₄	50	7,0–7,5
NH ₄ OH	5	
НТМФК	5	

Найбільшу розчинність по сульфату кальцію має соляна кислота. Так, для соляної кислоти з концентрацією 30 г/дм³ даний показник складає 24,5–24,9 г/дм³. В більш концентрованому розчині (10 %) розчинність зростає до 36,2–36,7 г/дм³.

Розчинність сульфату кальцію в фосфонових кислотах в 2,0–2,5 рази менша, ніж в соляній кислоті. Для їх розчинів в концентраціях 10 % даний показник становить приблизно 18 г/дм³. Проте їх використання для відмивання обладнання є доцільним, так як дані сполуки є ефективними стабілізаторами накипоутворення та інгібіторами корозії металу [54].

Не завжди ефективним є спосіб створення композицій на основі розглянутих кислот. Це можна спостерігати у випадку $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{НТМФК}$. Але, як ми пам'ятаємо цей спосіб був ефективним у випадку композиції Р-29. Хоча, як видно з рис. 3.2, існує певна кореляція між тривалістю (часом) розчинення і співвідношенням композиція:сульфат кальцію. Так, при збільшенні об'єму травильного розчину за умов однакової маси сульфату кальцію спостерігається скорочення часу розчинення останнього.

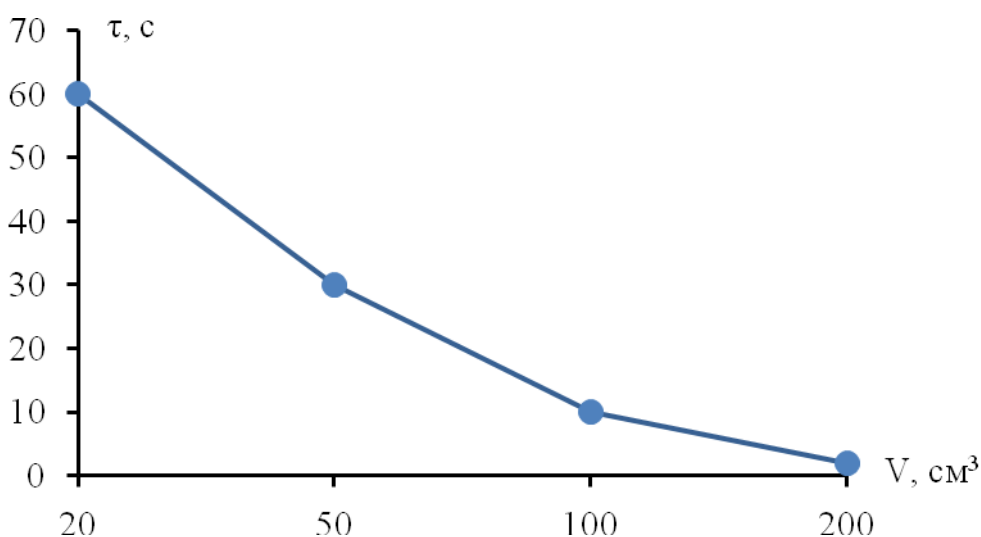


Рис. 3.3. Інтенсивність розчинення сульфату кальцію від об'єму травильного розчину

Ефективним способом запобігання корозії та накипоутворення на нових та відновлених теплообмінних обладнаннях є постійне використання інгібіторів.

Винайдення високоефективних реагентів з комплексною дією для систем водокористування в якості інгібіторів корозії металів і стабілізаторів накипоутворення є актуальним питанням на сьогоднішній день у всіх сферах.

Серед відомих інгібіторів самими ефективними є фосфонові та нітрилфосфонові кислоти. ОЕДФК та НТМФК є ефективним стабілізаторами накипоутворення [54]. Їх стабілізаційні ефекти для водопровідної води при 90 °С складають 69,9 % і 86,7 % відповідно. Використання таких стабілізаторів є економічно не вигідними і дорогими для крупних систем охолодження.

Дані кислоти були основою для створення нової композиції Р-33 – реагент для запобігання осадоутворення.

Результати досліджень ефективності даної суміші були показовими при таких же суворих умовах ($T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau=5\text{ год}$), але в більш жорстких середовищах (табл. 3.7).

Таблиця 3.7 Залежність стабілізаційного та протинакипного ефектів від концентрації реагенту Р-33 та складу вихідного розчину

Концентрація Р-33, мг/дм ³	Жорсткість води, мг-екв/дм ³		Стабілізаційний ефект, %	Протинакипний ефект, %
	<i>Ж_{поч}</i>	<i>Ж_{зал}</i>		
дистильована вода, 73 г/дм ³ NaCl, 10 г/дм ³ MgSO ₄ , 10 г/дм ³ CaCl ₂ *, **				
0	230	212	—	—
20		228	88,9	99,1
50		230	100	100
100		230	100	100
водопровідна вода, 73 г/дм ³ NaCl, 10 г/дм ³ MgSO ₄ , 10 г/дм ³ CaCl ₂				
0	284	254	—	—
20		282	93,3	99,3
50		284	100	100
100		284	100	100
водопровідна вода, 73 г/дм ³ NaCl, 20 г/дм ³ MgSO ₄ , 20 г/дм ³ CaCl ₂				
0	490	440	—	—
20		468	56	95,5

50		490	100	100
100		490	100	100
водопровідна вода, 100 г/дм ³ NaCl				
0	5,5	5,1	—	—
10		5,5	100	100
20		5,5	100	100
50		5,5	100	100

Примітка: * – масометричний показник корозії, Р-33 мг/дм³ – г/(м²·год):
0 – 0,148423; 2 – 0,097403; 5 – 0,104259; 10 – 0,097604;

** – глибинний показник корозії, Р-33 мг/дм³ – мм/рік: 0 – 0,165439; 2 – 0,108570; 5 – 0,116212; 10 – 0,108794

Навіть при таких високих вихідних жорсткостях води (230–490 мг-екв/дм³) реагент Р-33 в концентрації 20 мг/дм³ забезпечує стабілізаційний ефект на рівні 56,0–93,3 %, а протинакипний ефект – 95,5–99,3 %. З підвищенням концентрації реагенту до 50 % стабілізаційний та протинакипний ефекти сягають 100 % значення.

Висновки до розділу 3

1. Проаналізовано композиції різного водно-нафто-мінерального складу, визначено її корозійну агресивність. Композиції з нафтою мають менший показник корозійної агресивності, ніж мінералізовані водні розчини. Концентрація солей впливає на швидкість корозії мінералізованих вод, межі коливання становлять: 4,035251–5,510204 г/(м²·год). У випадку нафтовмісних емульсій швидкість корозії має значення: 2,820036 г/(м²·год). Присутність сульфату натрію впливає на зниження корозійної активності мінералізованих водних розчинів ($W=2,643785$ г/(м²·год)).

2. Встановлено, що створення інгібіторів на основі алкілімідазоліну характеризується високою ефективністю захисту сталі від корозії у мінералізованих водно-нафтових емульсіях при температурах 30 °С–80 °С. При

концентраціях 10–50 мг/дм³ ступінь захисту сягає від 82 до 86 %. Ефективність використання бензтриазолу відносно невелика.

3. Показано, що інгібітори на основі алкілімідазоліну у водно-органічних емульсіях на основі мінералізованої води та петролійного ефіру ефективні лише за невисоких температур. При температурі 30 °С ступінь захисту від корозії становить 31,379–45,305 %. При підвищених температурах, через високу летючість петролійного ефіру, захисна адсорбційна плівка на поверхні сталі не формується, як результат – відсутність захисного ефекту.

4. Проведена оцінка корозійної агресивності композицій травильних розчинів для очищення металевих поверхонь масометричним методом і методом поляризаційного опору. В порівнянні із водопровідною водою найбільша корозійна агресивність спостерігалась композиціях, що були створені на основі фосфорної, соляної, сірчаної кислот в присутності уротропіну з тіокарбамідом або просто уротропіну. Серед розглянутих варіантів розроблена композиція Р-29 має найменшу корозійну агресивність. Масометричний показник корозії даної композиції становить 0,106881 г/(м²·год), глибинний показник корозії відповідно – 0,118907 мм/рік. Його ефективність руйнування хімічноосадженого гіпсу складає не менше 90

5. Доведено, що різниця між розчинністю карбонату кальцію та сульфатом кальцію є суттєвою. При вихідних концентраціях ортофосфорної кислоти 10–100 г/дм³, розчинність карбонату кальцію в 4,5 рази більша, ніж розчинність сульфату кальцію. Найбільша розчинність по сульфату кальцію спостерігається у соляній кислоті. Показник для соляної кислоти з концентрацією 30 г/дм³ складає 24,5–24,9 г/дм³. Для (10 %) розчинність зростає до 36,2–36,7 г/дм³.

6. Проведена оцінка ефективності використання створеної композиції Р-33 в якості стабілізаторів накипоутворення. Дана суміш демонструє чудові результати в жорстких умовах (жорсткість води 230–490 мг-екв/дм³, $T=90$ °С,

$\tau=5$ год). Композиція Р-33 з концентрацією 20 мг/дм³ забезпечує стабілізаційний ефект на рівні 56,0–93,3 %, а протинакипний ефект – 95,5–99,3 %. При підвищенні концентрації реагенту до 50 % стабілізаційний та протинакипний ефекти сягають 100 % значення.

РОЗДІЛ 4

СТАРТАП-ПРОЕКТ

4.1 Опис ідеї стартап-проекту

В Україні на сьогодні гостро стоїть проблема забруднення природних вод. Основними причинами забруднення і засмічення водойм є недостатній ступінь очищення стічних вод промислових, комунальних і сільськогосподарських підприємств, відходи виробництв при розробці рудних копалин та скид шахтних вод. Відмінною технологічною специфікою цих підприємств є не тільки споживання води для забезпечення виробничих процесів, але і надходження на поверхню землі значних об'ємів високомінералізованих стічних вод. Однією з природоохоронних проблем гірничо-добувної промисловості є забруднення поверхневих водних об'єктів речовинами, що містяться в шахтних водах.

Дані стічні води характеризуються механічним, хімічним, бактеріальним забрудненням, а також високою мінералізацією (іноді понад 70 г/дм^3). Дуже часто такі стічні води скидаються у водойми без необхідної очистки. Як наслідок, поверхневі води, що забруднені даними, спричиняють величезні екологічні та матеріальні збитки. Отже, стає очевидним, що високомінералізовані стічні води повинні піддаватися належному очищенню.

Розроблено та запропоновано наступну ідею стартап проекту [44]. Запропоновано розробку ефективної технології електрохімічної переробки розчинів з високим вмістом солей з отриманням корисних продуктів при використанні трикамерного електродіалізера з катіонною та аніонною мембранами. За рахунок процесу в анодній камері електродіалізеру ми отримуємо коагулянт на основі заліза, який в подальшому можна відправляти на продаж, або ж застосовувати в лабораторних умовах. В катодній області

утворюється концентрований розчин хлориду натрію, який ми можемо реалізовувати аналогічними шляхами, як і з отриманим коагулянтом.

Таблиця 4.1 Опис ідеї стартап-проекту

Напрямки застосування	Вигоди для користувача
1. Водокіркуляційні теплообмінні системи в промисловості та комунальних господарствах	Захист внутрішніх поверхонь теплообмінного обладнання
2. Нафтовидобувна та нафтопереробній промисловості	Захист металевих конструкцій від корозії у нафтовмістих середовищах
3. Отримання вдалих композицій с протинакипним ефектом	Економія на заміні обладнання, подовження його строу дії

4.2 Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

Таблиця 4.2 Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

№ п/п	Техніко-економічні характеристики ідеї	(потенційні) товари/концепції конкурентів				W (слабка сторона)	N(нейтральна сторона)	S(сильна сторона)
		проект	Конкурент 1	Конкурент 2	Конкурент 3			

1.	Ступінь захисту сталі від корозії	86%	78%	80%	85%		+	
2.	Руйнування хімічноосадженого гіпсу	90%	79%	67%	50%	+		
3.	Температура середовища	90 °C	70 °C	68 °C	30 °C	+		
4.	Протинакипний ефект	99,3 %	97 %	95 %	40 %		+	
	Вартість реагентів	500-1000	900	600	265			

4.3 Технологічна здійсненність ідеї проекту

Нафтовмісні мінералізовані води багаті на агресивні складові у складі, саме через них відбувається швидка корозія металевих конструкцій, що призводить до швидкого знищення обладнання та трубопроводів. Як наслідок пешочергове завдання – захистити металеві конструкції від корозії у нафтовмістих середовищах. Під час роботи проводилась оцінка агресивності водних розчинів різного нафто-мінерального складу при температурі 80 °C.

Показано, що мінералізовані водні розчини є більш корозійно агресивними, аніж їх композиції з нафтою.

Були розроблені та досліджені суміші реагентів для пониження корозійної агресивності нафтовмісних вод, після чого визначили їх ефективність. Висока ефективність захисту сталі від корозії при температурі від 30 °C до 80 °C

спостерігається у випадку інгібітора на основі алкілімідазоліну, як це видно з результатів досліджень. При дозах 10–50 мг/дм³ ступінь захисту досягає 82–86%. Ефективність композицій на основі алкілімідазоліну проявляється у водно-органічних емульсіях, композиції на основі мінералізованої води та петролейного ефіру лише за невисоких температур. Адсорбційна захисна плівка на поверхні сталі не утворюється в умовах підвищеної температури, через підвищену летючість петролейного ефіру.

Причиною корозії сталі у нафтопроводах, крім нафти, є домішки мінералізованої води, у випадку водопроводів – високомінералізовані води із домішками нафти, аби запобігти їх руйнуванню і досягти високої ефективності захисту сталі від корозії достатньо застосовувати інгібітори корозії сталі на основі алкілімідазолінів.

Привілегією алкілімідазолінів – гарна розчинність у нафтопродуктах, водних середовищах за рахунок гідрофільної та гідрофобної складових їхніх молекул.

Після довгого періоду використання даних систем зміна технічного оснащення не проводиться. Одне з найвразливіших місць відновлення є наявність продуктів накипоутворення та корозії на внутрішніх поверхнях теплообмінного обладнання. За рахунок цих утворень ефективність теплопереносу знижується, а ефективність інгібіторів корозії та стабілізаторів накипоутворення нівелюється.

Під час роботи було проведено оцінку ефективності композицій, що були запропоновані в якості травильних розчинів для очищення металічних поверхонь від відкладень осаду, а також в якості стабілізаторів накипоутворення. В ході дослідження були використані композиції, створені на основі неорганічних кислот в присутності уротропіну, уротропіну з тіокарбамідом.

Результати досліджень вказують, що композиція Р-29 визначається найменшою корозійною агресивністю серед усіх перевірених варіантів. Глибинний показник корозії 0,118907 мм/рік. Показник руйнування хімічноосадженого гіпсу складає не менше 90 %.

З метою ефективного та довготривалого застосування теплообмінного обладнання варто використовувати інгібітори корозії та накипоутворення.

В роботі представлена нова композиція Р-33, яка в концентрації 20 мг/дм³ забезпечує стабілізаційний ефект 56,0–93,3 %, а протинакипний ефект – 95,5–99,3 %. З підвищенням концентрації реагенту до 50 % стабілізаційний та протинакипний ефекти сягають 100 %.

Були вивчені композиції на основі економічних, доступних реагентів, які перевершують аналоги за ефективністю характеризуються низькою корозійною активністю та забезпечують видалення з поверхні металу малорозчинних хімічно стійких речовин (гіпсу). Перевага композиції Р-33 від аналогів – забезпечення стабілізації щодо відкладень осаду у розчинах гіпсу в присутності карбонатів кальцію та магнію при високих температурах.

4.4 Характеристика потенційних клієнтів

Таблиця 4.3 Характеристика потенційних клієнтів

№ п/п	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
1.	Водоциркуляційні теплообмінні системи	Комунальні та промислові підприємства	ДСТУ, ГДС, ГОСТ	Надання достовірних результатів аналізу

				Достатньоочищені води згідно нормативів.
2.	Металеві конструкції	Нафтовидобувна та нафтопереробна промисловість	ДСТУ, ГДС, ГОСТ	Достатньо очищені води згідно нормативів. Наданнядостовірних результатів аналізу.

4.5 Фактори загроз

За рахунок того, що загрози існують скрізь, тому і при застосуванні даної технології також існують загрози.

Таблиця 4.4 Фактори загроз

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1.	Недостатня очистка, внаслідок виходу із ладу необхідного обладнання	Вихід із ладу обладнання на підприємствах	Налагодження обладнання, або ремонт
2.	Недостатня очистка, внаслідок застосування неправильних реагентів	Застосування застарілих або не якісних реагентів	Заміна реагентів, купівля нових

4.6 Фактори можливостей

Таблиця 4.5 Фактори можливостей

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1.	Підтримання вірної сили струму	Підхід реалізується для зменшення ризику виходу із ладу обладнання	Можливість розширення масштабів виробництва за рахунок виключення проблем з електрикою
2.	Підтримання вірної напруги	Підхід реалізується для ризiku виходу із ладу обладнання	
3.	Використання реагентів за методиками	Підхід реалізується для зменшення ризику виходу із ладу обладнання, а також виключає утворення непередбачуваних хімічних реакцій	

4.7 Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
--------------------------------------	---	--

Таблиця 4.6 Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

1. Вказати тип конкуренції - монополія/олігополія/ <u>монополістична</u> /чиста	Можлива конкуренція по способу вирішення даного питання	Розробка найкращої технології
2. За рівнем конкурентної боротьби - локальний/ <u>національний</u> /...	Дана продукція виставляється на ринок в межах України	Удосконалення технології
3. За галузевою ознакою - <u>міжгалузева</u> / внутрішньогалузева	Дану технологію можна використовувати для очистки води в різних галузях промисловості	Створення більш інноваційних технологій розробки
4. Конкуренція за видами товарів: - <u>товарно-родова</u> - товарно-видова - між бажаннями	Продукція може конкурувати з іншими методами демінералізації	Створити рекламну кампанію для того, щоб бути на передовій
5. За характером конкурентних переваг - <u>цінова</u> / нецінова	Залежно від рівня покупок та популярності товару ціна буде зростати	Дотримуватися встановлених цілей
6. За інтенсивністю - марочна/ <u>не марочна</u>	Немарочна	

4.8 Аналіз конкуренції в галузі за М. Портером

Таблиця 4.7 Аналіз конкуренції

Складові аналізу	Прямі конкуренти в галузі	Потенційні конкуренти	Постачальники	Клієнти	Товари-замінники
------------------	---------------------------	-----------------------	---------------	---------	------------------

		Хімічні, Біологічні, лабораторії	Прямах конкурентів у даній галузі мало,	Постачальники інгібіторів, травильних розчинів,	Комунально – промислові підприємства, нафтопереробна та	Замінників на даний момент не існує
N,		Фактор конкурентоспроможності	тому існує досить велика	розрахунки, на які роблять операції	нафта (нафтопродукти) та інші чинники, Фактор для порівняння (значущим)	
1)	Нові технології захисту		можливість виходу даної технології на ринок	Технологія передбачає	отримання	
Висновки:	Інтенсивність боротьби незначна.	Чітких потенційних конкурентів на даний момент немає, тому існує можливість виходу технології на ринок	Лише встановлюють вартість сировинних ресурсів	Не диктують	Замінників, які б використовували дану технологію на території України не виявлено	

4.9 Обґрунтування факторів конкурентоспроможності

Таблиця 4.8 Обґрунтування факторів конкурентоспроможності

	металевих конструкції від корозії	ефективних продуктів.
2)	Ефективність при високих температурах	Забезпечення стабілізації щодо відкладень осаду у розчинах гіпсу в присутності карбонатів кальцію та магнію при високих температурах
3)	Застосування алкілімідазолінів	Гарна розчинність у нафтопродуктах, водних середовищах за рахунок гідрофільної та гідрофобної складових їхніх молекул.

4.10 Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін

Таблиця 4.9 Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Бали 1-20	Рейтинг товарів-конкурентів						
			-3	-2	-1	0	1	2	3
1	Нові технології захисту металевих конструкції від корозії	20				+			
2	Ефективність при високих температурах	19				+			
3	Застосування алкілімідазолінів	17				+			
4	Ефективність	18				+			

4.11 SWOT – аналіз стартап-проекту

Таблиця 4.10 SWOT – аналіз стартап-проекту

<i>Сильні сторони</i>	<i>Слабкі сторони</i>
<ul style="list-style-type: none"> - Інгібітори на основі алкілімідазолінів є ефективними - Ефективні інгібітори 	<ul style="list-style-type: none"> - Відносно велика собівартість - Необхідне використання високоточних дозуючих приладів

осадовідкладень	
<i>Можливості</i>	<i>Загрози</i>
Принесення додаткових прибутків Обслуговування додаткових груп споживачів	Поява менш затратних аналогів Ймовірність виникнення конкурентів

4.12 Вибір цільових груп потенційних споживачів

Таблиця 4.11 Вибір цільових груп потенційних споживачів

№ п/п	Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів	Готовність споживачів сприйняти продукт	Орієнтовний попит в межах цільової групи (сегменту)	Інтенсивність конкуренції в сегменті	Простота входу в сегмент
1	Хімічні підприємства	Готові	Достатній	Не висока конкуренція	Середня складність
2	Нафтовидобувні підприємства	Готові	-//-	-//-	-//-
3	Лабораторії	Готові	-//-	-//-	-//-
Як цільові групи обрано: Хімічні, нафтовидобувні підприємства, лабораторії					

4.13 Визначення базової стратегії розвитку

Таблиця 4.12 Визначення базової стратегії розвитку

№	Обрана альтернатива розвитку проекту	Стратегія охоплення ринку	Ключові конкуренто-спроможні позиції відповідно до обраної альтернативи	Базова стратегія розвитку
			У зв'язку з простим рішенням проблеми очистки промислових відходів поява нового методу реалізації цього процесу повинна спровокувати велику зацікавленість та співпрацю з підприємствами	Стратегія диференціації

4.14 Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

Таблиця 4.13 Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

№	Чи є проект «першохідцем» на ринку?	Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів	Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і які?	Стратегія конкурентної поведінки
1	Так	Так	Так, у вигляді стічних вод	Стратегія заняття конкурентної ніші

4.15 Визначення стратегії позиціонування

Таблиця 4.14 Визначення стратегії позиціонування

№	Вимоги до товару цільової аудиторії	Базова стратегія розвитку	Ключові конкуренто-спроможні позиції власного стартап-проекту	Вибір асоціацій які мають сформувати комплексну позицію власного проекту (три ключових)
1	Ціна продукту, якість очищеної води	Стратегія диференціації	Найефективші реагенти на ринку, висока ефективність захисту від накипоутворень і корозії	Зниження корозійної агресивності у нафтовмісних водах. Вивчені композиції на основі економічних, доступних реагентів, які перевершують аналоги за ефективністю характеризуються низькою корозійною активністю та забезпечують видалення з поверхні металу малорозчинних хімічно стійких речовин (гіпсу).
2	Якість реагентів	-//-	Надвисока	-//-

4.16 Визначення ключових переваг концепції потенційного товару

Таблиця 4.15 Визначення ключових переваг концепції потенційного товару

№	Потреба	Вигода, яку пропонує товар	Ключові переваги перед конкурентами (існуючі або такі, що потрібно створити)
1	Очищеній і захищеній метал	Якісно очищена вода, адекватна ціна	Захист металевих поверхонь від накипоутворення і корозії
2	Отримані композиції	Висока якість, адекватна ціна	Отримання якісних композицій

4.17 Визначення меж встановлення ціни

Таблиця 4.16 Визначення меж встановлення ціни

№	Рівень цін на товари замітники	Рівень цін на товари аналоги	Рівень доходів цільової групи споживачів	Верхня та нижня межа встановлення ціни на товар послугу
	-	265-900 грн	3350 грн - ...	350-500 грн

4.18 Формування системи збуту

Таблиця 4.17 Формування системи збуту

№	Специфіка закупівельної поведінки цільових клієнтів	Функції збуту, які має виконувати постачальник товару	Глибина каналу збуту	Оптимальна система збуту
1	Захист металевих конструкцій на промислових підприємствах	Реклама, консультація покупців		Організація власної системи збуту для підприємств

4.19 Концепція маркетингових комунікацій

Таблиця 4.18 Концепція маркетингових комунікацій

№	Специфіка поведінки цільових клієнтів	Канали комунікацій, якими користуються цільові клієнти	Ключові позиції обрані для позиціонування	Завдання рекламного повідомлення	Концепція рекламного звернення
		Інтернет, телебачення, періодичні видання	А) Збереження навколишнього природного середовища Б) Економія певним підприємством, чи установою	Звернути увагу на результат технології очищення води та отримання при цьому корисних продуктів	<i>«Від накипу і осадоутворення до чистих труб всього один крок. Зроби його назустріч нам!» або «Чисті труби – чистий продукт»</i>

Висновки до розділу 4

Встановлено, що створення інгібіторів на основі алкілімідазоліну характеризується високою ефективністю захисту сталі від корозії у мінералізованих водно-нафтових емульсіях при температурах 30 °С–80 °С. Нові економічно доступних реагенти, які перевершують аналоги за ефективністю характеризуються низькою корозійною активністю та забезпечують видалення з поверхні металу малорозчинних хімічно стійких речовин (гіпсу). Перевага композиції Р-33 від аналогів - забезпечення стабілізації щодо відкладень осаду у розчинах гіпсу в присутності карбонатів кальцію та магнію при високих температурах.

Висока ефективність реагентів в різних умовах, економічно вигідні ціни та легкий і доступний спосіб використання виготовлених розчинів дає

можливість вважати цей проект вдалим.

ВИСНОВКИ

1. Перспективність використання інгібіторів актуально не тільки у нафтопереробці, але і для захисту обладнання та трубопроводів від корозії у середовищах з підвищеною мінералізацією.

2. Були розроблені композиції для очистки трубопроводів, поверхонь теплообмінного обладнання враховуючі економічно доступні і недорогі реагенти, що переважають аналоги за ефективністю, характеризуються низькою корозійною активністю та забезпечують видалення з поверхні металу навіть малорозчинних хімічно стійких речовин, включаючи відкладання гіпсу.

3. Комплексне використання реагентів для очищення трубопроводів та застосування стабілізаторів накипоутворення дозволить підвищити ефективність та надійність експлуатації обладнання в системах тепlopостачання, в водоциркуляційних системах охолодження при захисті трубопроводів в газо- та нафтодобувній галузі.

4. Розроблено старт-ап проект для вирішення актуальних проблем корозії та накипоутворення у водооборотних системах промисловості та енергетики. На основі отриманих даних проведено аналогію з іншими реагентами, визначено перспективність нових методів зменшення швидкості корозії та накипоутворення, розроблена рекламна компанія.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. An overview of problems and solutions for components subjected to fireside of boilers(Review) / Singh A., Sharma V., Mittal S., Pandey G., Mudgal D., Gupta P. // International Journal of Industrial Chemistry. 2018. Vol. 9, Issue 1.
2. Corrosion problems in the oil country tubular goods and their mitigation - A review. / Cao, S.Email, He F., Gao, J.// Anti-Corrosion Methods and Materials. 2017. Vol. 64, Issue 5, Pages 465-478 // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований – 2015. – № 4. – 29 – 31с.
3. Оверченко, Т. А. Створення комплексної технології стабілізаційної обробки води для водоциркуляційних систем : автореф. дис.канд. техн. наук : 21.06.01 – екологічна безпека / Оверченко Тетяна Анатоліївна. – Київ 2017. – 23с.
4. Biotic sol-gel coating for the inhibition of corrosion in seawater (Conference Paper) / Gittens J.A., Wang, H.A., Smith T.J., Akid R., Greenfield D.A.// 5th International Symposium on Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings; Cambridge; United Kingdom; 14 September 2009 Vol. 24, Issue 1, 2010, Pages 211-229
5. Evaluation of inhibitory effect of the methanolic extract of the two parts from anabasis aretioides plant against the corrosion of E 24 steel in a neutral solution NaCl 3.5% / Berrani, A.aEmail Author, Benassaoui H., Zouarhi M., Alrhorfi A., Hajjaji N., Bengueddour R.// Analytical and Bioanalytical Electrochemistr Vol. 10, Issue 10, 31 October 2018, Pages 1299-1316/
6. Заявка 2643066 Франция, МКИ 5 С 02 F 5/10,. Agent anti-tartre a base de compositions polymers / Regeaud J.-P. - №8901955; Заявлено 15.02.89;Опубл. 17.08.90.

7. Обработка воды в системе теплоснабжения фосфонатами / Машанов А. В., Щелоков Я. М., Заускович Р. Д. и др. // Энергетик. – 1990. - №4. – 14-15с.
8. Marshall A., Germann R. Umweltvertragliche methoden der Kuhlwasserkonditionierung // UGB Kraftwerntstechn. – 1987. - №10. – P. 969-973.
9. Способ предотвращения солеотложений и коррозии / Дрикер Б. Н., Щелоков Я. М., Машанов А. В. и др.; Урал. произв.- техн. предпр., Уралэнергочермет, Урал. лесотехн. ин-т. №4252348/23-26; А. с. 1465427 СССР, МКИ 4 С 02 F 5/14. // Заявлено 06.04.87; Оpubл. 15.03.89, Бюл. №10
10. Method for stabilizing metal ions / Boffardi Bennett P.; Calgon Corp// Заявка 0366845 ЕПВ, МКИ 5 С 02 F 5/14. - №88310409; Заявлено 04.11.88; Оpubл. 09.05.90.30
11. Пат. 4973428 США, МКИ 5 С 09 К 3/00. Zinc stabilization with midified acrylamide based polymers and corrosion inhibition derived therefrom / Johnson Donald A., Hoors John E., Fong Dodd W., Checcl Guy A; Nalco Chemical Co. - №422386; Заявлено 16.10.89; Оpubл. 27.11.90; НКИ 252/389.2.
12. Method of controlling deposits and corrosion in water treatment applications / Therissen Peter; Denac IV. V// Заявка 0451434 ЕПВ, МКИ 5 С 02 F 1/66, 5/02. - №90870057.8; Заявлено 13.04.90; Оpubл. 16.10.91
13. Urea functionalization of ultrasound-treated biochar: A feasible strategy for enhancing heavy metal adsorption capacity./ Sajjadi, B., Author: Broome, J.W., Chen, W.Y., Mattern D.L., Egiebor N.O., Hammer N., Smith C.L //Ultrasonics Sonochemistry/ Vol. 51, March 2019, Pages 20-30
14. Системы электрохимической защиты объектов трубопроводного транспорта учебно-методический комплекс для студентов специальности «Проектирование,

сооружение и эксплуатация газонефтепроводов и газонефтехранилищ»/ И. Н. Клышко, А. Г. Кульбей// «Полоцкий государственный университет» 2006, 27с.

15. Окислительные и коррозионные процессы в резервуарах хранения нефтепродуктов/ Вигдорович В. И., Романцова С. В., Нагорнов С.А. // Текст научной статьи по специальности «Химия», 298с.

16. Теоретичні основи хімотологі/ Арабян С. Г. (НПО «НАТИ»), докт. техн. наук проф. Подольским Ю. Я. (ИНХС им. А. В. Топчиева АН СССР) и сотрудники Института химической физики АН СССР, 282с.

17. Surface science studies of organic monolayer corrosion inhibitors/ Bernasek, S.L. // Interfacial Electrochemistry: Theory: Experiment, and Applications1 January 2017, Pages 527-539

18. Corrosion control for above ground crude oil storage tanks/ Thakur, A.K.// NACE - International Corrosion Conference/ Series Corrosion Conference and Expo 2017; New Orleans; United States; 26 March 2017 до 30 March, Vol. 4, 2017, Pages 2909-2919

19. Guidelines for corrosion inhibitor selection for oil and Gas production: Part 2: Corrosion inhibition performance validation/ Sonke, J., Grimes, W.D.// Corrosion Conference and Expo 2017; New Orleans; United States; 26 March 2017 до 30 March 2017/ NACE - International Corrosion Conference Series, Vol. 5, 2017, Pages 3120-3142

20. Corrosion of carbon steel in presence of mixed deposits under stagnant seawater conditions/ Wang, X., Melchers, R.E.// Journal of Loss Prevention in the Process Industries, Volume 45, 1 January 2017, Pages 29-42

21. Study on external detection techinques for pipeline corrosion in high sour gas fields/ Li, C., Jia, W., Liao, K., Wu, X., Liu, E.// Society of Petroleum Engineers -

International Oil and Gas Conference and Exhibition in China 2010, IOGCEC, Vol. 3, 2010, Pages 1674-1679

22. Evaluation of inhibitory effect of the methanolic extract of the two parts from anabasis aretioides plant against the corrosion of E 24 steel in a neutral solution NaCl 3.5%/ Berrani, A., Email Author, Benassaoui, H. , Zouarhi, M. , Alrhorfi, A., Hajjaji, N., Bengueddour, R. // Vol. 10, Issue 10, 31 October 2018, Pages 1299-1316

23. The inhibition action of analgin on the corrosion of mild steel in acidic medium: A combined theoretical and experimental approach/ Bashir S., Sharma V., Lgaz H., Chung I.-M., Singh, A., Kumar A.// Vol. 263, 1 August 2018, Pages 454-462

24. Створення комплексної технології стабілізаційної обробки води для водоциркуляційних систем : автореф. дис. канд. техн. наук : 21.06.01 – екологічна безпека / Оверченко Тетяна Анатоліївна. – Київ, 2017. – 23 с.

25. Synthesis of double-hydrophilic antiscalant and evaluation of its CaCO_3 , CaSO_4 and $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ precipitation performance/ Wang, T., Zhou, Y., Yao, Q., Li, J., Zhang, A., Chen, Y., Chen, X., Nan, Q., Zhang, M., Wu, W., Sun, W.// Vol. 78, June 2017, Pages 107-116

26. Inhibition of calcium carbonate and sulfate scales by a polyether-based polycarboxylate antiscalant for cooling water systems/ //

27. Inhibition of calcium carbonate and sulfate scales by a polyether-based polycarboxylate antiscalant for cooling water systems/ Zhang, A., Zhou, Y., Yao, Q., Wang, T., Li, J., Chen, Y., Nan, Q., Zhang, M., Sun, W., Wu, W.// Desalination and Water Treatment

Vol. 77, May 2017, Pages 306-314

28. Grape pomace extract as green vapor phase corrosion inhibitor/ Vorobyova, V., Chygyrynets', O., Skiba, M., Trus, I., Frolenkova, S.// Chemistry and Chemical Technology/ Vol. 12, Issue 3, 2018, Pages 410-418

29. Scaling problems and control technologies in industrial operations: Technology assessment/ Cruz, C., Cisternas, L.A., Kraslawski, A.// Separation and Purification Technology/ Vol. 207, 22 December 2018, Pages 20-27
30. Заявка 2574065 Франция, МКИ С 02 F 5/12. Procédé autitartre et agent autitartre pour sa mise en oeuvre / Bouet P. A. - №8418429; Заявлено 04.12.84; Опубл. 06.06.86.
31. Салахов М. С., Агаджанов Р. Г., Ушаев В. С., Нагиев В. А., Сулейманов С. Н. / Тетрагидрофталевые кислоты, их амиды и имиды – новые ингибиторы накипеобразования // Журнал прикладной химии. – 1997. - №5. – С. 873-875.
32. pH-responsive self-healing anticorrosion coatings based on benzotriazole-containing zeolitic imidazole framework/ Guo, Y., Wang, J., Zhang, D., Qi, T., Li, G.L.// Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects/ Vol. 561, 20 January 2019, Pages 1-8
33. Corrosion inhibition studies of cigarette waste on the iron surface in acid medium: electrochemical and surface morphology analysis/ Lucatero, L.M.B., Ortega, D.T., Pandiyan, T., Singh, N., Singh, H., Sarao, T.P.S.// Anti-Corrosion Methods and Materials/ Vol. 63, Issue 4, 2016, Pages 245-255
34. 10. The water soluble composite poly(vinylpyrrolidone–methylaniline): A new class of corrosion inhibitors of mild steel in hydrochloric acid media/ Karthikaiselvi, R., Subhashini, S.// Arabian Journal of Chemistry/ Vol. 10, 1 February 2017, Pages S627-S635
35. Electrochemical and surface analyses of X70 steel corrosion in simulated acid pickling medium: Effect of poly (N-vinyl imidazole) grafted carboxymethyl chitosan additive/ Eduok, U., Ohaeri, E., Szpunar, J.// Electrochimica Acta/ Vol. 278, 10 July 2018, Pages 302-312

36. Corrosion of iron in highly acidic hydro-organic solutions/ Kriaa, A., Hamdi, N., Jbali, K., Tzinmann, M.// Corrosion Science/ Vol. 51, Issue 3, March 2009, Pages 668-676
37. A study of the effect of Agave Americana extract inhibitor on the corrosion of mild steel in 0.5 M H₂SO₄/ Sameh, A., Sihem, A., Fadila, B., Gülfeza, K.// Materials Research Express/ Vol. 6, Issue 1, January 2019, Номер статті 016504
38. Кинетика и динамика процессов в редокситах /Кравченко Т.А. 1982 //Стр 5
39. Нові технологічні рішення в хімічній деаерації води./ Ю.Г.Поржезінський, С.І.Рибалка. - К.: Наукові праці НУХТ, 2010, №32, 19-20с
40. Electrical conductivity of metal-containing redoxites/ Kravchenko, T.A., Sotskaya, N.V., Aristov, I.V., Berezina, N.P.// Russian Journal of Electrochemistry/ Vol. 32, Issue 2, 1996, Pages 184-186
41. Synthesis of new electron transfer polymers for the reduction of dissolved oxygen in water/ Waterlot, C., Couturier, D., Hasiak, B.// Journal of Applied Polymer Science/ Vol. 80, Issue 2, April 2001, Pages 223-229
42. Study of the sorption and desorption processes of sulfites on the anionexchange redoxites/ Shuryberko, M.Email Author, Homelia, M., Shabliy, T., Tsveniuk, V.// EasternEuropean Journal of Enterprise Technologies/ Volume 6, Issue 6-90, 2017, Pages 47-52
43. Assessing the efficiency of redoxites derived from a weakly acidic cationite dowex MAC-3 by IRON compounds/ Korda, T., Gomelya, N., Nosacheva, J., Potylchak, T.// EasternEuropean Journal of Enterprise Technologies/ Vol. 5, Issue 6, 2015, Pages 34-38

44. Synthesis of new electron transfer polymers for the reduction of dissolved oxygen in water/ Waterlot, C., Couturier, D., Hasiak, B.// Journal of Applied Polymer Science/ Vol. 80, Issue 2, April 2001, Pages 223-229
45. Електро́дний потенціал медьсодержащих редокситов тема диссертации и автореферата по ВАК 02.00.05 /Крысанов В. А. // 2001
46. Оверченко, Т. А. Створення комплексної технології стабілізаційної обробки води для водоциркуляційних систем : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01 – екологічна безпека / Оверченко Тетяна Анатоліївна. – Київ, 2017. – 23 с.
47. Оцінка ефективності редокситу (аніонітів АВ-17-8, модифікованого сульфітами) при знекисненні води/ Шаблій Т.О., Крисенко Т.В., Сагайдак І.С., Береза А.Ю. // Стр. 246
48. Gomelya, N. D., Shabliiy, T. A., Trohymenko, A. G., Shuryberko, M. M. (2017). New inhibitors of corrosion and depositions of sediments for water circulation systems. Journal of Water Chemistry and Technology, 39 (2), 92–96
49. Gomelya, M. D., Radovenchyk, V. M., Shabliiy, T. O. (2007). Suchasni metody kondytsionuvannia ta ochystky vody v promyslovosti. Kyiv: Hrafika, 168
50. Paher, S. M., Herasymenko, Yu. S. (2013). Modyfikatsiia karbonatno-nakypnykh osadiv dlia zakhystu vid korozii teploobminnoi poverkhni. Visnyk Skhidnoukrainskoho natsionalnoho universytetu imeni Volodymyra Dalia, 13, 54–65
51. Singh, A., Sharma, V., Mittal, S., Pandey, G., Mudgal, D., Gupta, P. (2018). An overview of problems and solutions for components subjected to fireside of boilers(Review). International Journal of Industrial Chemistry, 9 (1)
52. Vitkovskyi, V. S., Hlamazdin, P. M., Haba, K. O. (2016). Perspektyvy rozvytku novykh metodiv pidhotovky vody dlia system tsentralizovanoho teplopostachannia. Problemy vodopostachannia, vodovidvedennia ta hidravliky, 27, 55–62

53. Сенявин М. М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. –М:Химия, 1980. – 272 с.
54. Kuribara, T., Nagai, N., Nishida, I., Yoshino, T., Watanabe, K., Takahashi, K. (2015). New corrosion inhibition approach under high corrosive condition in cooling water systems. NACE – International Corrosion Conference Series: Collaborate. Educate. Innovate. Mitigate

ДОДАТОК А

УДК 628.168.3

РОЗРОБКА РЕАГЕНТІВ ДЛЯ ЗАХИСТУ ОБЛАДНАННЯ СИСТЕМ ВОДОПОСТАЧАННЯ ВІД СОЛЕВІДКЛАДЕННЯ ТА КОРОЗІЇ

Шуриберко М. М., Гомеля М. Д., Шаблій Т. О., Чупрова К. А.

РАЗРАБОТКА РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОБОРУДОВАНИЯ СИСТЕМ ВОДОСНАБЖЕНИЯ ОТ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ И КОРРОЗИИ

Шуриберко М. М., Гомеля Н. Д., Шаблий Т. А., Чупрова К. А.

DEVELOPMENT OF REAGENTS FOR PROTECTION OF EQUIPMENT OF WATER SUPPLY SYSTEMS FROM SCALE AND CORROSION

Shuryberko M., Gomelya M., Shabliy T., Chuprova K.

Об'єктом дослідження є екологічно безпечні водоциркуляційні теплообмінні системи в промисловості та комунальних господарствах. На діючих підприємствах в ході модернізації систем водокористування часто переходять на використання інгібіторів корозії металів та накипоутворення. Після довгого періоду використання даних систем зміна технічного оснащення не проводиться. Одне з найвразливіших місць відновлення є наявність продуктів накипоутворення та корозії на внутрішніх поверхнях теплообмінного обладнання. За рахунок цих утворень ефективність теплопереносу знижується, а ефективність інгібіторів корозії та стабілізаторів накипоутворення нівелюється.

Під час роботи було проведено оцінку ефективності композицій, що були запропоновані в якості травильних розчинів для очищення металічних поверхонь від відкладень осаду, а також в якості стабілізаторів накипоутворення. В ході дослідження були використані композиції, створені на основі неорганічних кислот в присутності уротропіну, уротропіну з тіокарбамідом.

Результати досліджень вказують, що композиція Р-29 визначається найменшою корозійною агресивністю серед усіх перевірених варіантів. Глибинний показник корозії 0,118907 мм/рік. Показник руйнування хімічноосадженого гіпсу складає не менше 90 %.

З метою ефективного та довготривалого застосування теплообмінного обладнання варто використовувати інгібітори корозії та накипоутворення.

В роботі представлена нова композиція Р-33, яка в концентрації 20 мг/дм³ (жорсткість води 230–490 мг-екв/дм³, T=90 °C, τ=5 год) забезпечує

стабілізаційний ефект 56,0–93,3 %, а протинакипний ефект – 95,5–99,3 %. З підвищенням концентрації реагенту до 50 % стабілізаційний та протинакипний ефекти сягають 100 %.

Були вивчені композиції на основі економічних, доступних реагентів, які перевершують аналоги за ефективністю характеризуються низькою корозійною активністю та забезпечують видалення з поверхні металу малорозчинних хімічно стійких речовин (гіпсу). Перевага композиції Р-33 від аналогів - забезпечення стабілізації щодо відкладень осаду у розчинах гіпсу в присутності карбонатів кальцію та магнію при високих температурах.

Ключові слова: стабілізація накипоутворення, інгібітор корозії, водоциркуляційні системи, відновлення металевої поверхні обладнання, корозійна агресивність водних середовищ.

Объектом изучения является экологически безопасные водотеплообменные системы в промышленности и коммунальных хозяйствах. В ходе модернизации на действующих предприятиях водопользования все чаще используют ингибиторы коррозии металлов и накипеобразования. После долгого периода использования данных систем замена технического оснащения не производится. Одним из уязвимых мест восстановления является наличие продуктов образования накипи и коррозии на внутренних поверхностях теплообменного оборудования. Эффективность теплопереноса снижается за счет этих образований, а эффективность ингибиторов коррозии и стабилизаторов накипеобразования нивелируется.

Во время работы была проведена оценка эффективности композиций, которые были предложены в качестве травильных растворов для очистки металлических поверхностей от отложений осадка, а также в качестве стабилизаторов накипеобразования. В ходе исследования были использованы композиции, созданные на основе неорганических кислот в присутствии уротропина, уротропина с тиокарбамида.

Результаты исследований показывают, что композиция Р-29 определяется наименьшей коррозионной агрессивностью всех проверенные вариантов. Глубинный показатель коррозии 0,118907 мм / год. Показатель разрушения химичноосажденного гипса составляет не менее 90%.

С целью эффективного и длительного применения теплообменного оборудования следует использовать ингибиторы коррозии и накипеобразования.

В работе представлена новая композиция Р-33, которая в концентрации 20 мг / дм³ (жесткость воды 230-490 мг-экв / дм³, T = 90 ° C, τ = 5 ч) обеспечивает стабилизационный эффект 56,0-93,3%, а противонакипной эффект - 95,5-99,3%. С повышением концентрации реагента до 50% стабилизационный и противонакипной эффекты достигают 100%.

Были изучены композиции на основе экономических, доступных реагентов, которые превосходят аналоги по эффективности характеризуются низкой коррозионной активностью и обеспечивают удаление с поверхности металла малорастворимых химически стойких веществ (гипса). Преимущество композиции Р-33 от аналогов - обеспечение стабилизации по отложений осадка в растворах гипса в присутствии карбонатов кальция и магния при высоких температурах.

Ключевые слова: стабилизация накипеобразования, ингибитор коррозии, водоциркуляционные системы, восстановление металлической поверхности оборудования, коррозионная агрессивность водных сред.

1. Вступ

На сьогоднішній день діючі підприємства переходять на використання інгібіторів корозії металів та накипоутворення, тим самим модернізуючи системи водокористування, зокрема, системи охолодження. Як факт, після довготривалої експлуатації даних систем повної заміни трубопроводів та апаратури не проводиться. Як наслідок, продукти накипоутворення та корозії вкривають внутрішні поверхні теплообмінного обладнання та трубопроводи [1], внаслідок відбувається зниження ефективності теплопереносу та практично повне нівелювання ефективності інгібіторів корозії та стабілізаторів накипоутворення.

Аби забезпечити належну ефективність реагентів необхідно збільшити їх концентрації в десятки-сотні разів, або провести попереднє очищення внутрішніх поверхонь трубопроводів та теплообмінників від відкладень. У першому випадку, як з екологічної, так і з економічної точки зору таке рішення є недоцільним. Вдалий підбір композиції, для очищення поверхні трубопроводів від відкладень, є запорукою для подальшого тривалого використання інгібіторів з економічної точки.

Захист металевих конструкцій від корозії та накипоутверення є не аби якою актуальною темою для досліджень в області екології та водопідготовки.

Зокрема, створення комплексних та недорогих інгібіторів корозії та осадковідкладень, які є ефективними в широкому температурному діапазоні та універсальними для різних видів металів та різних за хімічним складом розчинів.

2. Об'єкт дослідження та його технологічний аудит

Об'єкт дослідження – екологічно безпечні водоциркуляційні теплообмінні системи в енергетиці, промисловості та комунальних господарствах.

В промисловості та енергетиці близько 80 % H_2O споживається у водоциркуляційних системах охолодження. В системах охолодження без попередньої обробки води для підтримання сольового балансу в системі в гідросферу скидається від 8 до 30 % води кожні 24 години. При цьому

спостерігається фізичне (теплове) та хімічне (іонами міді і цинку, що вимиваються з мідних і латунних конденсаторів) забруднення водою.

Іншим важливим питанням лишається захист металевих конструкцій від корозії у воді та водних розчинах. Через високу корозійну агресивність середовищ відбувається значна витрата матеріалів, води та енергії.

Тому першочерговим завданням є винайдення результативних способів кондиціювання води. Це дозволить перейти до замкнутих систем охолодження, що, в свою чергу, забезпечить скорочення забору свіжої води для потреб промислових об'єктів та зменшення об'ємів промислових стічних вод [2].

Одним зі шляхів вирішення цього завдання є застосування в процесах водопідготовки інгібіторів корозії металів та стабілізаторів накипоутворення. Основними вимогами до сучасних композицій є їх висока ефективність, комплексність дії та нетоксичність [3]. Завданням застосованих в циркуляційних системах інгібіторів:

1. Захист металів від корозії
2. Зменшувати накипоутворення на поверхні теплообмінного обладнання

3. Мета та задачі дослідження

Мета дослідження – визначення ефективності композицій на основі неорганічних кислот в якості корозійнонеагресивних травильних розчинів для відновлення поверхонь металевих труб, а також композицій для перманентного використання в процесах кондиціювання води.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати такі задачі:

1. Оцінити корозійну агресивність композицій травильних розчинів для очищення металевих поверхонь масометричним методом та методом поляризаційного опору.
2. Встановити залежності розчинності сульфату кальцію в кислих середовищах, які відрізняються хімічним складом та концентраціями.
3. Оцінити ефективність використання запропонованих композицій в якості стабілізаторів накипоутворення через визначення стабілізаційного та протинакипного ефектів водних розчинів різного складу.

4. Дослідження існуючих рішень проблеми

Шар корозії та накипний карбонатно-сульфатний осад, який вкриває металеві поверхні трубопроводів, котлів тощо, є результатами тривалого застосування теплообмінного обладнання на промислових об'єктах [4, 5]. Промивання кислими розчинами є найпростішим та економічно вигідним способом для відновлення поверхонь трубопроводів, теплообмінників та котлів [6, 7].

Але виникає ряд недоліків використання чистих кислот для промивки труб. Автори робіт [8, 9] наголошують на небезпечності застосування неорганічних кислот як травильних розчинів. Зокрема, використання

сірчаної кислоти [8] є причиною до утворення нерозчинного сульфату кальцію, а використання соляної кислоти [9] через присутність хлоридів – до підвищення агресивності середовища.

Альтернативним варіантом є органічні кислоти. Відомо, що 10 % розчин сульфамінової кислоти є ефективним реагентом для очищення труб від накипоутворення та продуктів корозії. Проте, цей розчин є корозійно агресивним по відношенню до сталі 20. Середній поляризаційний опір ($R_{p_{cp}}$) становить 70 Ом [10].

На сучасному етапі фосфонові кислоти є найбільш ефективними стабілізаторами накипоутворення [2, 11]. А їх цинкові солі є найбільш ефективними інгібіторами корозії металу [3, 11]. Проте, відкритим залишається питання застосування даних кислот в якості травильних розчинів.

Провівши літературний аналіз, як висновок, можна сказати, що не дивлячись на тривалий час використання водооборотних систем в промисловості [1], питання відновлення металевого обладнання залишається не до кінця вирішеним. Зокрема, присутній дефіцит дієвих і одночасно корозійно неагресивних травильних розчинів для очищення металевих поверхонь від осадів.

5. Методи дослідження

Попередні дослідження [10] дають змогу виявити синергетичний ефект захисті поверхні металу від корозії завдяки композиції тіокарбаміду та уротропіну. Логічно, що в роботі були використані композиції травильних розчинів в присутності уротропіну або уротропіну з тіокарбамідом на основі соляної, сірчаної, фосфорної кислот.

Здійснення оцінки корозії представлених композицій проводилась двома способами:

3. Методом поляризаційного опору;
4. Масометричним методом.

Визначення поляризаційного опору відбувалось за допомогою індикатору поляризаційного опору Р5126 (Україна) та двохелектродного датчика від корозійно-індикаторної установки УК-2 (Україна) з електродами із сталі 20, попередньо оброблених та зважених. У данну в ємність, об'ємом 150 см³ було встановлено датчик, через певні проміжки часу продовж двох годин за допомогою індикатора Р5126 вимірювали поляризаційний опір R_p (Ом). Величина поляризаційного опору обернено-пропорційна швидкості корозії металу.

Визначення швидкості корозії відбувалось масометричним способом, за різницею мас зразку, що кородує, в грамах до та після корозії. Час проведення дослідів становив від 18 до 23 годин.

Проведення досліду відбувалось в нерухомих середовищах при температурі 15–20 °С у вільному контакті води з повітрям.

Масометричний показник корозії, г/(м²·год):

$$K_m = \frac{(m_1 - m_2)}{S \cdot \tau}, \quad (1)$$

де m_1 – первісна маса зразка, г;

m_2 – маса зразка після випробування, г;

S – площа зразка, м²;

τ – тривалість випробувань, год.

Глибинний показник корозії, мм/рік:

$$\Pi = \frac{K_m \cdot 8,76}{d_{me}}, \quad (2)$$

де K_m – масометричний показник корозії, г/(м²·год):

d_{me} – густина металу, г/см³;

8,76 – коефіцієнт, розрахований з кількості годин на рік (8760), поділеного на 1000.

За допомогою зміни жорсткості води при її нагріванні проводилась оцінка ефективності розроблених композицій в якості стабілізаторів накипоутворення

Визначення стабілізаційного ефекту (СЕ) проводили у закритих ємностях при температурі 90–100 °С протягом 5 годин. Протинакипний ефект визначали при температурі 40–60 °С у відкритих склянках при упарюванні води 37,5 % (коефіцієнт упарювання 1,6).

Стабілізаційний ефект, %:

$$CE = \left(1 - \frac{Ж_{поч} - Ж_{зал}}{Ж_{поч} - Ж_0} \right) \cdot 100, \quad (3)$$

де $Ж_{поч}$, $Ж_{зал}$ – відповідно початкова та залишкова жорсткість води, мг-екв/дм³;

$Ж_0$ – залишкова жорсткість води без застосування стабілізатора, мг-екв/дм³.

Протинакипний ефект, %:

$$\Pi E = \frac{Ж_{зал}}{Ж_{поч}} \cdot 100. \quad (4)$$

Залишкову концентрацію кальцію в пробах визначали за допомогою трилонометрії з індикатором еріохромом чорним Т.

6. Результати дослідження

Сталь 20 є найпоширенішим сплавом на сьогоднішній день, який застосовується продовж тривалого періоду в машинобудівній галузі.

Механічні властивості цієї сталі мають велике поширення в котлобудуванні, виготовленні труб і нагрівальних елементів різного призначення. Відповідно всі досліди у данній роботі проводили саме зі сталлю 20.

Результати приведені на графіку (рис. 1), відображають незначний поляризаційний опір водопровідної води м. Києва (Україна) в статичних умовах, який складає 305–316 Ом. Істотну корозію сталі 20 спричиняють розчини соляної, сірчаної, фосфорної кислот, у концентраціях 10 %.

Поляризаційний опір даних розчинів складає відповідно 5,3; 8,4 та 15,1 Ом. Швидкість корозії сталі відбувається за рахунок адсорбування даних аніонів на поверхні металу, які утворюють сполуки, що мають гарну розчинність. Найагресивнішими є хлорид-аніони, що здатні легко проникати через захисні поверхневі плівки металу.

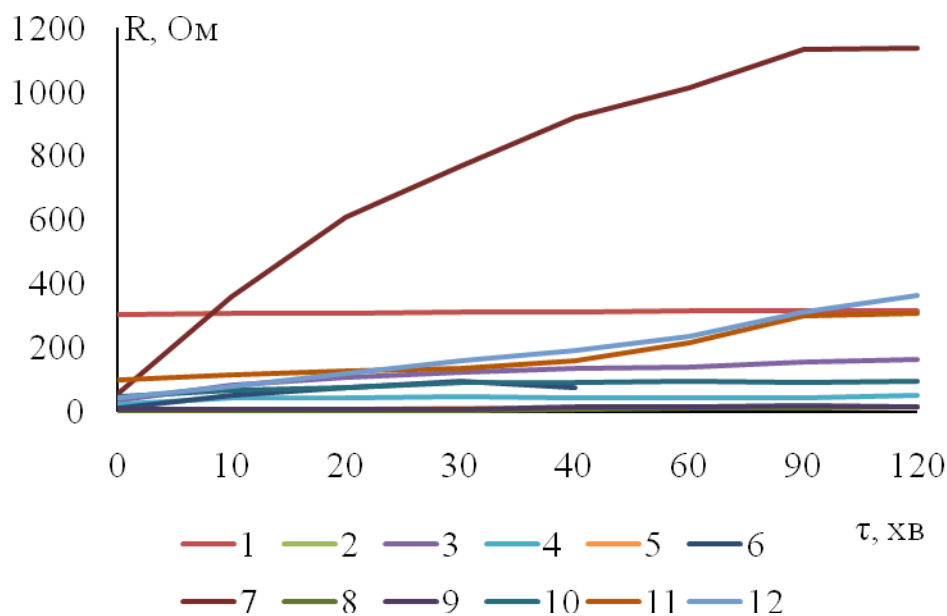


Рис. 1. Залежність поляризаційного опору від складу вихідного розчину в статичних умовах: 1 – водопровідна вода (м. Київ, Україна); 2 – HCl (100 г/дм³); 3 – HCl :уротропін (100:5); 4 – HCl :уротропін:тіокарбамід (100:5:1); 5 – H_2SO_4 (100 г/дм³); 6 – H_2SO_4 :уротропін (100:5); 7 – H_2SO_4 :уротропін:тіокарбамід (100:5:1); 8 – H_3PO_4 (50 г/дм³); 9 – H_3PO_4 (100 г/дм³); 10 – H_3PO_4 :уротропін (50:5); 11 – H_3PO_4 :уротропін:тіокарбамід (50:5:1); 12 – H_3PO_4 :уротропін:тіокарбамід (100:5:1)

Зростання поляризаційного опору (зростання захисного ефекту) у розчині відбувається при наявності уротропіну з концентрацією 5 г/дм³.

Максимальний захисний ефект через дві години спостерігається:

- у випадку суміші уротропіну та соляної кислоти у співвідношенні 100:5, і поляризаційний опір зростає до 164,5 Ом;
 - для сірчаної кислоти з уротропіном (100:5) даний показник підвищується до 75,3 Ом;
 - для суміші фосфорної кислоти та уротропіну (50:5) він досягає 94,5 Ом.
- Якщо порівнювати швидкість у водопровідній воді та даних середовищах, то швидкість в другому випадку більша.

Не можна зробити однозначний висновок, щодо додавання тіокарбаміду.

Застосування його в суміші з соляною кислотою та уротропіном (100:5:1) супроводжується негативним ефектом – зниження поляризаційного опору до 49,8 Ом. При тих самих умовах, але в середовищі фосфорної кислоти даний показник сягає значень водопровідної води і становить 365 Ом. Неймовірні значення зростання поляризаційного опору до 1136 Ом є результатом разі застосування в суміші сірчаної кислоти.

Досліди проведені масометричним методом, отримані результати і їх достовірність можна спостерігати у табл. 1.

Таблиця 1

Корозія сталі в кислотних розчинах і композиціях

№	Розчин	Концентрація, г/дм ³	Показник корозії	
			масометричний, г/(м ² ·год)	глибинний, мм/рік, (масометричний метод/метод поляризаційного опору)
1	Водопровідна вода	–	0,014012	0,015618
2	HCl	50	2,903103	3,229766
3	HCl	100	5,192697	5,776991/10,63869
4	HCl Уротропін	50 5	0,203566	0,226472
5	HCl Уротропін	50 10	0,247372	0,275206
6	HCl Уротропін	100 5	0,324675	0,361209/0,392655

7	HCl Уротропін	100 10	0,373634	0,415676
8	H ₃ PO ₄	50	2,591353	2,882938/2,734004
9	H ₃ PO ₄	100	3,865855	4,300849/2,898746
10	H ₃ PO ₄ Аміак	100 5	0,302843	0,336919
11	H ₃ PO ₄ аміак тіокарбамід	100 5 1	0,131168	0,145927
12	H ₃ PO ₄ аміак тіокарбамід	50 5 1	0,183512	0,204161
13	P-29	(pH=1,66)	0,106881	0,118907

Результати, які ми можемо спостерігати у табл. 1 інформують нас про те, що корозійна агресивність спостерігається у всіх композиціях, і як ми бачимо вона більша ніж водопровідна вода, глибинний показник корозії якої складає 0,015618 мм/рік. Також можна зауважити, що композиція Р-29 характеризується найменшою корозійною агресивністю серед розглянутих варіантів.

Данні масометричного показника корозії даної композиції – 0,106881 г/(м²·год), глибинний показник корозії відповідно – 0,118907 мм/рік. Виготовлена композиція Р-29 на основі ортофосфорної кислоти, використовується в якості реагента для очищення від продуктів накипоутворення – карбонатів та сульфатів кальцію. Його ефективність руйнування хімічно осадженого гіпсу складає не менше 90 %. Тому можна вважати, що композиція Р-29 є дієвим корозійноагресивним реагентом для очищення обладнання систем водопостачання від солевідкладення та корозії.

Важливою проблемою, що виникає в більшості випадків на підприємствах – це утворення осаду на нагріваючих поверхнях теплообмінного обладнання. Навіть при попередній стабілізаційній обробці води для водоциркуляційних систем головним питанням лишається усунення накипу з поверхонь трубопроводів та обладнання.

Особливе хвилювання викликає осад сульфату кальцію, розчинність яких в кислотах значно менше в порівнянні з карбонатом кальцію, як це показано на прикладі ортофосфорної кислоти (табл. 2).

Таблиця 2

Розчинність карбонату та сульфату кальцію в ортофосфорній кислоті різної концентрації

Концентрація H_3PO_4 , г/дм ³	Розчинність, г/дм ³	
	CaCO_3	CaSO_4
10	10,3–10,9	5,9–6,4
20	20,4–20,8	6,5–6,9
30	31,4–32	7,2–7,7
50	43,1–43,6	10,4–10,9
100	49,8–50,3	11,4–11,9

При концентраціях ортофосфорної кислоти 10–100 г/дм³, розчинність CaCO_3 в 4,5 рази більша, ніж CaSO_4 .

Слід відмітити, що ортофосфорна кислота має значно меншу здатність до розчинення сульфату кальцію в порівнянні з іншими неорганічними та органічними кислотами і становить 11,4–11,9 г/дм³ для 10 % розчину (табл. 3).

Таблиця 3

Розчинність сульфату кальцію у воді та кислотах

Реагент	Концентрація, г/дм ³	Розчинність CaSO_4 , г/дм ³
Водопровідна вода	—	1,76
H_3PO_4	30	7,2–7,7
	50	10,4–10,9
	100	11,4–11,9
HCl	30	24,5–24,9
	50	30,3–30,8
	100	36,2–36,7
Оксиетилendifосфонова кислота (ОЕДФК)	30	12,1–12,6
	50	13,4–13,9
	100	18,0–18,5
Нітрilтриметилфосфонова кислота (НТМФК)	30	9,3–9,8
	50	11,7–12,2
	100	17,7–18,2
Сульфамінова кислота	30	7,5–8,0
	50	10,2–10,7
	100	17,6–18,1
H_3PO_4	50	7,0–7,5

NH ₄ OH	5	
НТМФК	5	

Найбільшу розчинність по сульфату кальцію має соляна кислота. Так, для соляної кислоти з концентрацією 30 г/дм³ даний показник складає 24,5–24,9 г/дм³. В більш концентрованому розчині (10 %) розчинність зростає до 36,2–36,7 г/дм³.

Розчинність сульфату кальцію в фосфонових кислотах в 2,0–2,5 рази менша, ніж в соляній кислоті. Для їх розчинів в концентраціях 10 % даний показник становить приблизно 18 г/дм³. Проте їх використання для відмивання обладнання є доцільним, так як дані сполуки є ефективними стабілізаторами накипоутворення та інгібіторами корозії металу [11].

Не завжди ефективним є спосіб створення композицій на основі розглянутих кислот, це можна спостерігати у випадку H₃PO₄+NH₄OH+НТМФК. Але, як ми пам'ятаємо цей спосіб був ефективним у випадку композиції Р-29. Хоча, як видно з рис. 2, існує певна кореляція між інтенсивністю (часом) розчинення і співвідношенням композиція: сульфат кальцію. Так, при збільшенні об'єму травильного розчину за умов однакової маси сульфату кальцію спостерігається скорочення часу розчинення останнього.

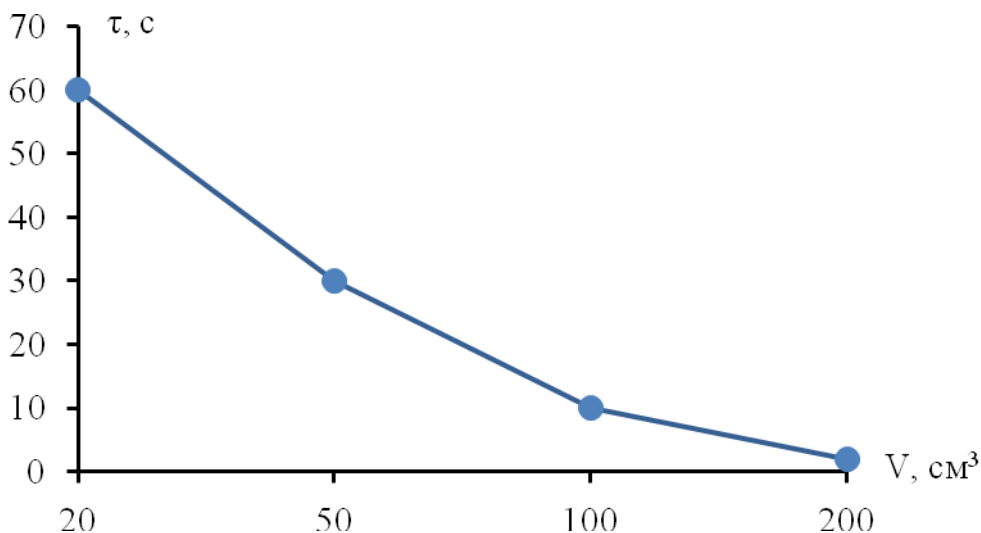


Рис. 2. Інтенсивність розчинення сульфату кальцію від об'єму травильного розчину

Ефективним способом запобігання корозії та накипоутворення на нових та віновлених теплообмінних обладнаннях є постійне використання інгібіторів.

Винайдення високоефективних реагентів з комплексною дією для систем водокористування в якості інгібіторів корозії металів і стабілізаторів накипоутворення є актуальним питанням на сьогоднішній день у всіх сферах.

Серед відомих інгібіторів самими ефективними є фосфонові та нітрилфосфонові кислоти. ОЕДФК та НТМФК є ефективними стабілізаторами накипоутворення [11]. Їх стабілізаційні ефекти для водопровідної води при 90 °С складають 69,9 % і 86,7 % відповідно. Використання таких стабілізаторів є економічно не вигідними і дорогими для крупних систем охолодження.

Дані кислоти були основою для створення нової композиції Р-33 – реагент для запобігання осадоутворення.

Результати даної суміші були показовими при таких же суворих умовах ($T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau=5\text{ год}$), але в більш жорстких середовищах (табл. 4).

Таблиця 4

Залежність стабілізаційного та протинакипного ефектів від концентрації реагенту Р-33 та складу вихідного розчину

Концентрація Р-33, мг/дм ³	Жорсткість води, мг-екв/дм ³		Стабілізаційний ефект, %	Протинакипний ефект, %
	<i>Ж_{поч}</i>	<i>Ж_{зал}</i>		
дистильована вода, 73 г/дм ³ NaCl, 10 г/дм ³ MgSO ₄ , 10 г/дм ³ CaCl ₂ *, **				
0	230	212	—	—
20		228	88,9	99,1
50		230	100	100
100		230	100	100
водопровідна вода, 73 г/дм ³ NaCl, 10 г/дм ³ MgSO ₄ , 10 г/дм ³ CaCl ₂				
0	284	254	—	—
20		282	93,3	99,3
50		284	100	100
100		284	100	100
водопровідна вода, 73 г/дм ³ NaCl, 20 г/дм ³ MgSO ₄ , 20 г/дм ³ CaCl ₂				
0	490	440	—	—
20		468	56	95,5
50		490	100	100
100		490	100	100
водопровідна вода, 100 г/дм ³ NaCl				
0	5,5	5,1	—	—
10		5,5	100	100
20		5,5	100	100
50		5,5	100	100

Примітка: * – масометричний показник корозії, Р-33 мг/дм³ – г/(м²·год): 0 – 0,148423; 2 – 0,097403; 5 – 0,104259; 10 – 0,097604;

** – глибинний показник корозії, Р-33 мг/дм³ – мм/рік: 0 – 0,165439; 2 – 0,108570; 5 – 0,116212; 10 – 0,108794

Навіть при таких високих вихідних жорсткостях води (230–490 мг-екв/дм³) реагент Р-33 в концентрації 20 мг/дм³ забезпечує стабілізаційний ефект на рівні 56,0–93,3 %, а протинакипний ефект – 95,5–99,3 %. З підвищенням концентрації реагенту до 50 % стабілізаційний та протинакипний ефекти сягають 100 % значення.

6. SWOT-аналіз результатів дослідження

Strengths. Композиції, що були розроблені для очистки трубопроводів, поверхонь теплообмінного обладнання враховуючі економічно доступні і недорогі реагенти, що переважають аналоги за ефективністю, характеризуються низькою корозійною активністю та забезпечують видалення з поверхні металу навіть малорозчинних хімічно стійких речовин, включаючи відкладання гіпсу. Для нейтральних середовищ основні компоненти реагенту Р-29 є інгібіторами солевідкладень та корозії. Перевагою створеної композиції Р-33 над аналогами є забезпечення стабілізації накипоутворення у висококонцентрованих розчинах гіпсу в присутності карбонатів кальцію та магнію при високих температурах.

Комплексне використання реагентів для очищення трубопроводів та застосування стабілізаторів накипоутворення дозволить підвищити ефективність та надійність експлуатації обладнання в системах теплопостачання, в водоциркуляційних системах охолодження при захисті трубопроводів в газо- та нафтодобувній галузі.

Weaknesses. Застосування кислих розчинів для очищення трубопроводів передбачає дотримання ряду заходів із безпечного проведення технологічних операцій, використання спеціальної кислотостійкої тари, стійких до дії кислот дозуючих насосів та іншого обладнання. Утилізацію та нейтралізування відпрацьованих розчинів необхідно здійснювати згідно існуючих правил. При роботі з інгібіторами осадовідкладень необхідне використання високоточних дозуючих приладів.

Opportunities. Збільшення терміну експлуатації теплообмінних агрегатів в 5 – 10 разів можливе за рахунок ефективного очищення металевих поверхонь теплообмінного обладнання з подальшим застосуванням інгібіторів корозії та осадковідкладень у водоциркуляційних системах. Крім того, в системах охолодження можливо перейти на безстічний режим та відмовитись від скиду оборотних вод на продувку систем.

Threats. Під час кислотного очищення від осаду існує ризик недостатньо ретельної промивки від залишків кислих реагентів, як результат це може відобразитись на процесах корозії обладнання, коли реакція середовища у

працюючих системах буде кислою. В нормальних умовах експлуатації систем ця загроза нереальна. Під час використання стабілізаторів осадковідкладень шанс зростання рівня жорсткості води у водоциркуляційних системах мже зрости у кілька разів. Звісно корозійна активність води знижується, але в разі неналежного контролю дозування інгібітора осадковідкладень, як наслідок буде спостерігатись інтенсивне відкладення осаду на теплообмінних поверхнях. Можлива також загроза перевищення допустимих концентрацій реагентів при скиді води під час продувки системи.

8. Висновки

1. Проаналізовано експериментальні та розрахункові дослідження, після чого масометричним методом і методом поляризаційного опору була проведена оцінка корозійної агресивності композицій травильних розчинів для очищення металевих поверхонь. В порівнянні із водопровідною водою найбільша корозійна агресивність спостерігалась в композиціях, що були створені на основі фосфорної, соляної, сірчаної кислот в присутності уротропіну з тіокарбамідом або просто уротропіну. Серед розглянут варіантів створена композиція Р-29 володіє найменшою корозійною агресивністю. Масометричний показник корозії даної композиції становить $0,106881 \text{ г/(м}^2 \cdot \text{год)}$, глибинний показник корозії відповідно – $0,118907 \text{ мм/рік}$. Представлений розчин Р-29 створений на основі ортофосфатної кислоти та має чудові показники у застосуванні для зняття осаду карбонатів та сульфатів кальцію з металевих поверхонь. Його ефективність руйнування хімічноосадженого гіпсу складає не менше 90 %. Робимо висновок, що суміш Р-29 є дієвим корозійнонеагресивним реагентом для очищення обладнання систем водопостачання від солевідкладення та корозії.

2. Проведено експерименти розчинності гіпсу в кислих середовищах різного хімічного складу та з різними концентраціями, на основі отриманих даних побудована залежність розчинності осаду у створених розчинах. Доведено, що різниця між розчинністю карбонату кальцію та сульфатом кальцію є суттєвою. При вихідних концентраціях ортофосфорної кислоти $10\text{--}100 \text{ г/дм}^3$, розчинність карбонату кальцію в 4,5 рази більша, ніж розчинність сульфату кальцію. Якщо розглянути розчинення гіпсу у різних кислотах, то найбільша розчинність по сульфату кальцію серед розглянутих кислот спостерігається у соляній кислоті. Показник для соляної кислоти з концентрацією 30 г/дм^3 складає $24,5\text{--}24,9 \text{ г/дм}^3$. Якщо розглянути більш концентрований розчин (10 %) розчинність зростає до $36,2\text{--}36,7 \text{ г/дм}^3$. Попри меншу розчинність сульфату кальцію в фосфонових кислотах (2,0–2,5 рази) , якщо порівнювати з соляною кислотою, є дієвими стабілізаторами накипоутворення та інгібіторами корозії металу і їх використання для промивки обладнання є цілком доцільним. Існує певна кореляція між інтенсивністю (часом) розчинення і співвідношенням композиції сульфат кальцію: при

збільшенні об'єму травильного розчину за умов однакової маси сульфату кальцію спостерігається скорочення часу розчинення останнього.

3. Проведена оцінка ефективності використання виготовленої композиції Р-33 в якості стабілізаторів накипоутворення. Дана суміш має чудові результати в жорстких умовах (жорсткість води 230–490 мг-екв/дм³, $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau=5$ год). Композиція Р-33 з концентрацією 20 мг/дм³ забезпечує стабілізаційний ефект на рівні 56,0–93,3 %, а протинакипний ефект – 95,5–99,3 %. При підвищенні концентрації реагенту до 50 % стабілізаційний та протинакипний ефекти сягають 100 % значення.

Література

1. An overview of problems and solutions for components subjected to fireside of boilers(Review) / Singh A., Sharma V., Mittal S., Pandey G., Mudgal D., Gupta P. // International Journal of Industrial Chemistry. 2018. Vol. 9, Issue 1.

2. Перспективи розвитку нових методів підготовки води для систем централізованого теплопостачання / Вітковський В. С., Гламаздін П. М., Габа К. О. // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. 2016. Вип. 27. С. 55–62.

3. New corrosion inhibition approach under high corrosive condition in cooling water systems / Kuribara T., Nagai N., Nishida I., Yoshino T., Watanabe K., Takahashi K. // NACE – International Corrosion Conference Series: Collaborate. Educate. Innovate. Mitigate. 2015.

4. Модифікація карбонатно-накипних осадів для захисту від корозії теплообмінної поверхні / Пагер С. М., Герасименко Ю. С. // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. 2013. № 13. С. 54–65.

5. Corrosion failure analysis and anticorrosion measures for a tube bundle in a packing-type evaporative air cooler / Guo E., Zhao F., Feng Y., Han C., Gao S., Qin G. // Harbin Gogcheng Daxue Xuebao/Journal of Harbin Engineering University. 2016. Vol. 37, Issue 5. P. 743–746.

6. Mill scale corrosion and prevention in carbon steel heat exchanger / Sharma P., Roy H. // High temperature materials and processes. 2015. Vol. 34, Issue 6. P. 571–576.

7. Corrosion inhibition of N80 steel simulated in an oil field acidification environment / Du J., Guo J., Zhao L., Chen Y., Liu C., Meng X. // International Journal of Electrochemical Science. 2018. Vol. 13, Issue 6, P. 5810–5823.

8. Corrosion inhibition of heat exchanger tubing material (titanium) in MSF desalination plants in acid cleaning solution using aromatic nitro compounds / Deyab M. A. // Desalination. 2018. Vol. 439. P. 73–79.

9. Synthesis, surface properties and inhibition behavior of novel cationic gemini surfactant for corrosion of carbon steel tubes in acidic solution / Hegazy M. A.,

Rashwan S. M., Kamel M. M., El Kotb M. S. // *Journal of Molecular Liquids*. 2015. Vol. 211. P. 126–134.

10. Носачова Ю. В. Створення нових засобів і технологій для забезпечення ресурсозбереження у промисловому водоспоживанні: дисертація ... канд. техн. наук: 21.06.01. Київ: Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», 2006. 166 с.

11. New inhibitors of corrosion and depositions of sediments for water circulation systems / Gomelya N. D., Shabliy T. A., Trohymenko A. G., Shuryberko M. M. // *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2017. Vol. 39, Issue 2. P. 92–96.

References

1. Singh, A., Sharma, V., Mittal, S., Pandey, G., Mudgal, D., Gupta, P. (2018). An overview of problems and solutions for components subjected to fireside of boilers(Review). *International Journal of Industrial Chemistry*, 9 (1).

2. Vitkovskiy, V. S., Hlamazdin, P. M., Haba, K. O. (2016). Perspektyvy rozvytku novykh metodiv pidhotovky vody dlia system tsentralizovanoho teplopostachannia. *Problemy vodopostachannia, vodovidvedennia ta hidravliky*, 27, 55–62.

3. Kuribara, T., Nagai, N., Nishida, I., Yoshino, T., Watanabe, K., Takahashi, K. (2015). New corrosion inhibition approach under high corrosive condition in cooling water systems. NACE – International Corrosion Conference Series: Collaborate. Educate. Innovate. Mitigate.

4. Paher S. M., Herasymenko Yu. S. (2013). Modyfikatsiia karbonatno-nakypnykh osadiv dlia zakhystu vid korozii teploobminnoi poverkhni. *Visnyk Skhidnoukrainskoho natsionalnoho universytetu imeni Volodymyra Dalia*, 13, 54–65.

5. Guo, E., Zhao, F., Feng, Y., Han, C., Gao, S., Qin, G. (2016). Corrosion failure analysis and anticorrosion measures for a tube bundle in a packing-type evaporative air cooler. *Harbin Gogcheng Daxue Xuebao/Journal of Harbin Engineering University*, 37 (5), 743–746.

6. Sharma, P., Roy, H. (2015). Mill scale corrosion and prevention in carbon steel heat exchanger. *High temperature materials and processes*, 34 (6), 571–576.

7. Du, J., Guo, J., Zhao, L., Chen, Y., Liu, C., Meng, X. (2018). Corrosion inhibition of N80 steel simulated in an oil field acidification environment. *International Journal of Electrochemical Science*, 13 (6), 5810–5823.

8. Deyab, M. A. (2018). Corrosion inhibition of heat exchanger tubing material (titanium) in MSF desalination plants in acid cleaning solution using aromatic nitro compounds. *Desalination*, 439, 73–79.

9. Hegazy, M. A., Rashwan, S. M., Kamel, M. M., El Kotb, M. S. (2015). Synthesis, surface properties and inhibition behavior of novel cationic gemini surfactant for corrosion of carbon steel tubes in acidic solution. *Journal of Molecular Liquids*, 211, 126–134.

10. Nosachova, Yu. V. (2006). *Stvorennia novykh zasobiv i tekhnolohii dlia zabezpechennia resursozberezhennia u promyslovomu vodospozhyvanni*. Kyiv: National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», 166.

11. Gomelya, N. D., Shabliy, T. A., Trohymenko, A. G., Shuryberko, M. M. (2017). New inhibitors of corrosion and depositions of sediments for water circulation systems. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 39 (2), 92–96.

Анотація та ключові слова для англійського перекладу

Об'єктом дослідження є екологічно безпечні водоциркуляційні теплообмінні системи в промисловості та комунальних господарствах. На діючих підприємствах в процесі модернізації систем водокористування часто переходять на використання інгібіторів корозії металів та накипоутворення. Після тривалого періоду експлуатації даних систем заміни обладнання не проводиться. Одним з найбільш проблемних місць реконструкції є наявність продуктів накипоутворення та корозії на внутрішній поверхні теплообмінного обладнання. Ці утворення знижують ефективність теплопереносу і нівелюють ефективність інгібіторів корозії та стабілізаторів накипоутворення.

В роботі проведено оцінку ефективності композицій, запропонованих в якості травильних розчинів для очищення поверхонь металу від осадовідкладень, а також в якості стабілізаторів накипоутворення. В ході дослідження використовувалися композиції, створені на основі неорганічних кислот в присутності уротропіну, уротропіну з тіокарбамідом.

Результати досліджень вказують, що найменшою корозійною агресивністю серед розглянутих варіантів характеризується композиція Р-29. Глибинний показник корозії 0,118907 мм/рік. Показник руйнування хімічноосажденного гіпсу складає не менше 90 %.

З метою ефективного та тривалого використання теплообмінного обладнання доцільно застосовувати інгібітори корозії та накипоутворення. В роботі представлена нова композиція Р-33, яка в концентрації 20 мг/дм³ (жорсткість води 230–490 мг-екв/дм³, $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau=5\text{ год}$) забезпечує стабілізаційний ефект 56,0–93,3 %, а протинакипний ефект – 95,5–99,3 %. З підвищенням концентрації реагенту до 50 % стабілізаційний та протинакипний ефекти сягають 100 %.

Розроблені композиції для очищення поверхонь теплообмінного обладнання на основі доступних недорогих реагентів, які переважають аналоги за ефективністю, характеризуються низькою корозійною активністю та забезпечують видалення з поверхні металу малорозчинних хімічно стійких речовин (гіпсу). Композиція Р-33 переважає аналоги тим, що забезпечує стабілізацію щодо осадовідкладень у розчинах гіпсу в присутності карбонатів кальцію та магнію при високих температурах.

Ключові слова: стабілізатор накипоутворення, інгібітор корозії, водоциркуляційні системи, відновлення поверхонь металевого обладнання, корозійна агресивність водних середовищ.

Шуриберко Марія Михайлівна

Аспірант

Кафедра екології та технології рослинних полімерів

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,

пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

E-mail: mashashuryberko@gmail.com

Контактний тел.: +38(097)-856-16-35

Кількість публікацій в загальнодержавних базах даних – 3

Кількість публікацій в міжнародних базах даних – 2

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5283-2069>

Гомеля Микола Дмитрович

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри

Кафедра екології та технології рослинних полімерів

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,

пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

E-mail: m.gomelya@kpi.ua

Контактний тел.: +38(097)-770-75-71

Кількість публікацій в загальнодержавних базах даних – 360

Кількість публікацій в міжнародних базах даних – 30

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1165-7545>

Шаблій Тетяна Олександрівна

Доктор технічних наук, професор

Кафедра екології та технології рослинних полімерів

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,

пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

E-mail: dsts1@ukr.net

Контактний тел.: +38(066)-123-35-42

Кількість публікацій в загальнодержавних базах даних – 46

Кількість публікацій в міжнародних базах даних – 11

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6710-9874>

Чупрова Крістіна Андріївна

Кафедра екології та технології рослинних полімерів

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056
E-mail: istiupro@gmail.com
Контактний тел.: +38(099)-421-46-36
Кількість публікацій в загальнодержавних базах даних – 0
Кількість публікацій в міжнародних базах даних – 0
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4713-3949>

Шуриберко Марія Михайловна

Аспирант

Кафедра экологии и технологии растительных полимеров
Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»,
пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056
E-mail: mashashuryberko@gmail.com
Контактный тел.: +38(097)-856-16-35
Количество публикаций в общегосударственных базах данных – 3
Количество публикаций в международных базах данных – 2
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5283-2069>

Гомеля Николай Дмитриевич

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой
Кафедра экологии и технологии растительных полимеров
Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»,
пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056
E-mail: m.gomelya@kpi.ua
Контактный тел.: 38(097)-770-75-71
Количество публикаций в общегосударственных базах данных – 360
Количество публикаций в международных базах данных – 30
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1165-7545>

Шаблій Татяна Александровна

Доктор технических наук, профессор
Кафедра экологии и технологии растительных полимеров
Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»,
пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056
E-mail: dsts1@ukr.net
Контактный тел.: +38(066)-123-35-42
Количество публикаций в общегосударственных базах данных – 46

Количество публикаций в международных базах данных – 11
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6710-9874>

Чупрова Кристина Андреевна

Кафедра экологии и технологии растительных полимеров
Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»,
пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056
E-mail: istiupro@gmail.com
Контактный тел.: +38(099)-421-46-36
Количество публикаций в общегосударственных базах данных – 0
Количество публикаций в международных базах данных – 0
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4713-3949>

Shuryberko Mariia

Postgraduate Student
Department of Ecology and Plant Polymers Technology
National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»,
37, Peremohy ave., Kyiv, Ukraine, 03056
E-mail: mashashuryberko@gmail.com
Contact tel.: +38(097)-856-16-35
The number of articles in national databases – 3
The number of articles in international databases – 2
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5283-2069>

Gomelya Mykola

Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Department
Department of Ecology and Plant Polymers Technology
National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»,
37, Peremohy ave., Kyiv, Ukraine, 03056
E-mail: m.gomelya@kpi.ua
Contact tel.: +38(097)-770-75-71
The number of articles in national databases – 360
The number of articles in international databases – 30
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1165-7545>

Shabliy Tetyana

Doctor of Technical Sciences, Professor
Department of Ecology and Plant Polymers Technology
National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»,
37, Peremohy ave., Kyiv, Ukraine, 03056
E-mail: dsts1@ukr.net

Contact tel.: +38(066)-123-35-42

The number of articles in national databases – 46

The number of articles in international databases – 11

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6710-9874>

Chuprova Kristina

Department of Ecology and Plant Polymers Technology

National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»,
37, Peremohy ave., Kyiv, Ukraine, 03056

E-mail: istiupro@gmail.com

Contact tel.: +38(099)-421-46-36

The number of articles in national databases – 0

The number of articles in international databases – 0

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4713-3949>

Шаблій Тат'яна Александровна

Отделение Новой почты №240 (г. Киев, ул. Преображенская, 8Б)

тел.: 066-123-35-42

ДОДАТОК Б

УДК 628.168.3

РОЗРОБКА НОВИХ КОМПОЗИЦІЙ ДЛЯ ЗНИЖЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ АГРЕСИВНОСТІ НАФТОВМІСНИХ ВОД

Шуриберко М. М., Гомеля М. Д., Глущенко М. О., Чупрова К. А., Оверченко Т. А.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ АГРЕССИВНОСТИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ВОД

Шуриберко М. М., Гомеля Н. Д., Глущенко Н. А., Чупрова К. А., Оверченко Т. А.

DEVELOPMENT OF NEW COMPOSITIONS FOR REDUCING THE CORROSIVE AGGRESSIVENESS OF OIL WATER

Shuryberko M., Gomelya M., Gluchenko N., Chuprova K., Overchenko T.

Об'єктом дослідження є екологічно надійні системи в нафтовидобувній та нафтопереробній промисловості. Всі стадії нафтокористування – видобування-переробка-використання – супроводжуються забрудненням довкілля. Суттєвої шкоди навколишньому середовищу завдає забруднення, що виникає при видобуванні, транспортуванні та розливі нафти, скиді стічних вод, спалюванні та зберіганні нафтових відходів.

Нафтовмісні мінералізовані води багаті на агресивні складові у складі, саме через них відбувається швидка корозія металевих конструкцій, що призводить до швидкого знищення обладнання та трубопроводів. Як наслідок пешочергове завдання – захистити металеві конструкції від корозії у нафтовмістих середовищах. Під час роботи проводилась оцінка агресивності водних розчинів різного нафто-мінерального складу при температурі 80 °С.

Показано, що мінералізовані водні розчини є більш корозійно агресивними, аніж їх композиції з нафтою.

Були розроблені та досліджені суміші реагентів для пониження корозійної агресивності нафтовмісних вод, після чого визначили їх ефективність. Висока ефективність захисту сталі від корозії при температурі від 30 °С до 80 °С спостерігається у випадку інгібітора на основі алкілімідазоліну, як це видно з результатів досліджень. При дозах 10–50 мг/дм³ ступінь захисту досягає 82–86 %. Ефективність композицій на основі алкілімідазоліну проявляється у водно-органічних емульсіях, композиції на основі мінералізованої води та петролейного ефіру лише за невисоких

температур. Адсорбційна захисна плівка на поверхні сталі не утворюється в умовах підвищеної температури, через підвищену летючість петролейного ефіру.

Причиною корозії сталі у нафтопроводах, крім нафти, є домішки мінералізованої води, у випадку водопроводів – високомінералізовані води із домішками нафти, аби запобігти їх руйнуванню і досягти високої ефективності захисту сталі від корозії достатньо застосовувати інгібітори корозії сталі на основі алкілімідазолінів.

Привілеєю алкілімідазолінів – гарна розчинність у нафтопродуктах, водних середовищах за рахунок гідрофільної та гідрофобної складових їхніх молекул.

Ключові слова: нафтопродукти, корозія сталі, інгібітор корозії, ефективність корозії, алкілімідазолін.

Объектом исследования является экологически надежные системы в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности. Все стадии нафтокористування - добыча-переработка-использования - сопровождаются загрязнением окружающей среды. Существенный вред окружающей среде наносит загрязнение, возникающее при добыче, транспортировке и разливе нефти, сбросе сточных вод, сжигании и хранении нефтяных отходов.

Нефтесодержащие минерализованные воды богаты на агрессивные составляющие в составе, именно из-за них происходит быстрая коррозия металлических конструкций, что приводит к быстрому уничтожению оборудования и трубопроводов. Как следствие, первоочередной задачей является защита металлических конструкций от коррозии в нефтесодержащих средах. Во время работы проводилась оценка агрессивности водных растворов различного нефте-минерального состава при температуре 80 °C. Показано, что минерализованные водные растворы более коррозионно агрессивны, чем их композиции с нефтью.

Были разработаны и исследованы смеси реагентов для понижения коррозионной агрессивности нефтесодержащих вод, после чего определялась их эффективность. Высокая эффективность защиты стали от коррозии при температуре от 30 °C до 80 °C наблюдается в случае ингибитора на основе алкилимидазолина, это можно увидеть из результатов исследований. При дозах 10-50 мг/дм³ степень защиты достигает 82-86%. Эффективность композиций на основе алкилимидазолина проявляется в водно-органических эмульсиях, композиции на основе минерализованной воды и петролейного эфира лишь при невысоких температурах. Адсорбционная защитная пленка на поверхности стали не образуется в условиях повышенной температуры, из-за повышенной летучести петролейного эфира.

Причиной коррозии стали в нефтепроводах, кроме нефти, есть примеси минерализованной воды, в случае водопроводов - высокомінералізовані води

с примесями нефти, чтобы предотвратить их разрушение и достичь высокой эффективности защиты стали от коррозии достаточно применять ингибиторы коррозии стали на основе алкилимидазолинов. Привилегией алкилимидазолинов является хорошая растворимость в нефтепродуктах, водных средах за счет гидрофильной и гидрофобной составляющих их молекул.

Ключевые слова: *нефтепродукты, коррозия стали, ингибитор коррозии, эффективность коррозии, алкилимидазолин.*

1. Вступ

Агресивна дія корозійних середовищ призводить до посилення корозії обладнання, резервуарів, труб та трубопровідної арматури [1].

Зміна корозійної агресивності водонафтової емульсії відбувається співвідношення водної фази з вуглеводною, її складу, складу і кількості газоподібних речовин. Під час розробки нафтових родовищ зі свердловини на поверхню надходить нафтогазоводяна суміш, яка складається з нафти, нафтового газу та пластової води. Наступним кроком є видалення механічних домішок, сірководню, вуглекислого газу, солей тощо із нафти і нафтового газу. Після чого відокремлюється пластова вода з подальшою утилізацією в різних цілях родовища. Корозійна агресивність складових, що виділяються в процесі обробки нафти, залежить від їх хімічного складу та інших факторів. Насичені вуглеводні, що входять до складу вуглеводневого газу, який відокремлюється від нафти є причиною корозійних пошкоджень. Саме під час при видобутку і переробці нафти, газу, що містять сірководень і вуглекислий газ вступають в реакцію із киснем повітря, як наслідок корозія протікає інтенсивніше.

За своїми діелектричними властивостями газовий конденсат схожий на нафту, але у присутності сірководню, вуглекислого газу, кисню і води він стає корозійно-активним.

Саме не більше 0,5 %. сірки присутньо в більшості випадків нафти. Сірка може бути присутня в нафті у декільких станах: вільний стан, у вигляді сірководню і сірчистих органічних сполук. В свою чергу до складу пластових вод входять: карбонати лужних і лужно-земельних металів, хлориди, сульфати, які являють собою складні багатокомпонентні системи. Висока електропровідність, якою вони характеризуються сприяє інтенсивному протіканню електрохімічної корозії. Корозійний вплив води на конструкційні матеріали залежить від загальної мінералізації води [2]. У жорсткій воді утворення захисної вапняної плівки більш імовірно [3], ніж у м'якій, тому жорсткі води менш агресивні, ніж м'які, по відношенню до сталі. Підсилення корозії відбувається за рахунок вже утворених осадів оксидів і сульфідів заліза, що мають високі абразивні властивості у потоці води.

Високою корозійною агресивністю характеризуються нафтопродукти, які застосовуються в різних галузях нафтопромисловості. Якщо розглянути нефраси – нафтові розчинники, то їх основні властивості:

- здатність видаляти органічні забруднення з поверхні металів;
- швидко розчинятися;
- утворювати мінімальну кількість відкладень;
- висока корозійна агресивність через наявність в розчинниках сірчистих сполук.

Підсумувавши все вище написане, можна зробити висновок: якісний і кількісний спектр складу розчинів настільки широкий, що проблема боротьби з корозією сталі в водонафтовому середовищі є досить складною та актуальною.

Тому актуальними є дослідження з пошуку дієвих композицій для зниження корозійної агресивності нафтовмісних вод в залежності від їх нафто-мінерального складу та визначення оптимальних параметрів.

2. Об'єкт дослідження та його технологічний аудит

Об'єкт дослідження – екологічно безпечні та надійні системи в нафтовидобувній та нафтопереробній промисловості.

Всі стадії нафтокористування – видобування-переробка-використання – супроводжуються забрудненням навколишнього середовища [4, 5]. Найбільша кількість забруднень відбувається під час видобування, транспортування та розливу нафти, скиді стічних вод, спалюванні та зберіганні нафтових відходів. Більшість відомих способів утилізації нафтових відходів орієнтовані на використання потужного дорогого обладнання.

Зрозуміло, що важливою науково-практичною задачею є дослідження нових технологій знешкодження та зниження класу небезпеки нафтовмісних емульсій.

Всі агресивні складові: сірководень, вуглекислий газ тощо, що містяться в нафтомісних мінералізованих водах є причиною зростання швидкості корозії металевих конструкцій, як результат – швидке руйнування обладнання та трубопроводів. Логічним буде підсумок, про те, що підвищується ризик несподіваного потрапляння нафти та нафтопродуктів у навколишнє середовище. Значні втрати матеріалів та енергії також є наслідком підвищеної корозійної агресивності нафто-мінералізованих середовищ. Тому одним з найважливіших питань є захист металевих конструкцій від корозії у нафті та водонафтових емульсіях.

Одним зі шляхів вирішення цього завдання є підбір та застосування на всіх стадіях нафтокористування інгібіторів корозії металів. Основними вимогами до перспективних інгібіторів є їх висока ефективність дії, нетоксичність та економічна вартість [1, 2].

3. Мета та задачі дослідження

Мета дослідження – розробка сумішей та дослідження їх ефективності зниження корозійної агресивності у нафтовмісних водах.

Для виконання заданої мети поставлені наступні задачі:

1. Визначення залежності швидкості корозії сталі 20 при температурних умовах 80 °С у водних розчинах різного хімічного складу.
2. Отримати результати ефективності застосування алкілімідазолінів з метою зменшення крозії металу у середовищах різного водно-нафтового складу.
3. З'ясувати вплив запропонованих сумішей та хімічного складу вихідних водно-органічних розчинів на зменшення швидкості корозії металу.

4. Дослідження існуючих рішень проблеми

Небезпека корозійних процесів супроводжує практично всі галузі промисловості, зокрема водоциркуляційні системи охолодження підприємств [1, 2]. Корозія нафтовидобувних обладнань, що перебувають у особливих органо-мінеральних середовищах, має певні відмінності саме через склад середовища [4, 5].

Застосування інгібіторів є найефективнішим способом боротьби з корозією металів [6, 7].

Одним з способів розробки нафтових родовищ зі свердловини - вертикальне положення труб на нафтових родовищах. Навіть у випадках використання новітніх реагентів ефект інгібування може бути невеликим. Ускладнене транспортування інгібіторів корозії та стабілізаторів осадів по всій довжині труби і є причиною цих невеликих показників [8]. Капсули з геля альгінату кальцію з важкою добавкою BaSO_4 застосовуються для кращого надходження інгібіторів корозії на глибину. Високі глибинні температури ($>150\text{ }^\circ\text{C}$) і тиск ($>1020,6895\text{ атм.}$), високий показник вмісту розчинених речовин значно ускладнює процес інгібування труб при нафтовидобуванні.

Під час прогресу газового та шельфового нафтового виробництва в недрах глибокої води все більше і більше свердловин попадають під вплив надзвичайно високої температури і тиску в умовах анодного стану. Для запобігання блокування труб продуктами корозії та накипу, а саме сидеритом (FeCO_3) та окисом заліза (Fe_2O_3), в таких жорстких умовах запропоновано використовувати сульфіровану полікарбонову кислоту, полівінілсульфонат, карбоксиметил інουλін та цитрат натрію [9].

Інгібітори нафтових родовищ використовуються протягом багатьох десятиліть для боротьби з карбонатним та сульфатним накипом, а також з корозією труб [10]. Але тільки деякі з них володіють гарним показником біологічного розкладання, що дає змогу вважати їх екологічно прийнятними в районах із суворими вимогами. В якості потенційних інгібіторів нафтових родовищ запропоновано використовувати новий клас полікарбонатних полімерів з карбоксилатними та фосфонатними групами [11]. Інгібування

накипу кальциту і бариту даними композиціями можливе як в нових, так і у вкритих накипом трубках при 130 °С.

Різноманітність хімічного (фракційного) складу є однією зі складностей зниження корозійної агресивності вод, які включають нафтопродукти. Так, наприклад, петролейному ефіру не може бути присвоєно кваліфікацію реактиву, так як в ньому немає основного компонента для нормування.

Проаналізувавши всі літературні дані можна зробити підсумок про те, що захист свердловин від корозії та накипу при видобуванні нафти є дійсно складним та багатоступневим процесом. Нові розроблені композиції при переробці та видобуванні нафти повинні бути комплексними і володіти властивостями: зниження корозійної агресивності середовищ, зменшення утворення осаду, дієві при високих температурах та екологічно прийнятими.

5. Методи дослідження

Відомо [10], що ароматичні азотвмісні поведуть себе в агресивних середовищах, як інгібуючі сполуки корозії металу. Навіть умови атмосферної вологи при підвищеній температурі, які викликають гідролізування і зміну хімічного складу алкілімідазоліна до амід-амінів, ніяк не впливають на дієвість інгібітора в умовах вуглекислотної та сірководневої корозії. Через те, в даній роботі виготовлялись суміші на основі алкілімідазолінів та був проведений аналіз їх ефективності захисту від корозії для сталі 20 за допомогою масометричного метода. Визначення швидкості корозії масометричним методом було проведено в нерухомих середовищах за різницею мас зразку, що кородує, в грамах, до та після корозії.

При температурному режимі 30 °С дослід проводився 9 годин, а у випадку значень температури, які сягали 80 °С дослід тривав 5 годин.

Масометричний показник корозії, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$:

$$K_m = \frac{(m_1 - m_2)}{S \cdot \tau}, \quad (1)$$

де m_1 – початкова маса зразка, г;

m_2 – маса зразка після дослідів, г;

S – площа зразка, м^2 ;

τ – тривалість випробувань, год.

На основі розрахованих значень масометричних показників корозії визначали коефіцієнт гальмування та ступінь захисту від корозії.

Коефіцієнт гальмування (K_r):

$$K_r = \frac{W^o}{W_i}, \quad (2)$$

де W^o – масометричний показник корозії без застосування інгібітора, г/(м²·год);
 W_i – масометричний показник корозії із застосування інгібітора, г/(м²·год).
 Ступінь захисту від корозії, %:

$$Z = \left(1 - \frac{1}{K_r}\right) \cdot 100. \quad (3)$$

В якості середовища використовували модельні розчини на основі дистильованої або водопровідної води з додаванням NaCl (30 г/дм³ або 100 г/дм³), CH₃COOH (3 г/дм³) та нафти або ефіру петролейного.

6. Результати дослідження

На першому етапі досліджень визначали залежність швидкості корозії сталі 20 від хімічного складу водних розчинів (табл. 1).

Таблиця 1

Вплив хімічного складу водних розчинів на швидкість корозії сталі 20 при температурі 80 °С

Модельний розчин	Тип розчину	Швидкість корозії, W , г/(м ² ·год)
77 см ³ мінералізованої води: – дистильована вода; – 30 г/дм ³ NaCl; – 3 г/дм ³ CH ₃ COOH	P-1	4,0352505
77 см ³ мінералізованої води: – дистильована вода; – 30 г/дм ³ NaCl; – 3 г/дм ³ CH ₃ COOH; – 500 г/дм ³ Na ₂ SO ₃	P-2	2,643785
77 см ³ мінералізованої води: – дистильована вода; – 30 г/дм ³ NaCl; – 3 г/дм ³ CH ₃ COOH 23 см ³ нафти	P-3	2,820036
77 см ³ мінералізованої води: – дистильована вода; – 30 г/дм ³ NaCl; – 3 г/дм ³ CH ₃ COOH 23 см ³ нафти (30 °С)	P-3*	0,320234

77 см ³ мінералізованої води: – водопровідна вода; – 30 г/дм ³ NaCl; – 3 г/дм ³ CH ₃ COOH 23 см ³ нафти	P-4	4,71243
77 см ³ мінералізованої води: – водопровідна вода; – 100 г/дм ³ NaCl; – 3 г/дм ³ CH ₃ COOH 23 см ³ нафти	P-5	5,510204

Примітка: * – температура розчину 30 °С

Як видно з отриманих результатів (табл. 1), солоні розчини (дистильована вода; 30 г/дм³ NaCl; 3 г/дм³ CH₃COOH) мають високу корозійну агресивність. Показник швидкості корозії у такому розчині становить 4,0352505 г/(м²·год). Саме сульфід натрію, що присутній у воді зменшує агресивність води в 1,5 рази ($W=2,643785$ г/(м²·год)) це відбувається за рахунок зв'язування розчиненого у воді кисню сульфідом натрію.

Нафта вже сама по собі володіє інгібуючим ефектом. Тому, в умовах солоного розчину за нафтою у співвідношенні (розчин:нафта – 3,35) з температурою 80 °С, швидкість корозії сталі зменшилась майже два рази. Якщо говорити про конкретні цифрові данні, то показник швидкості корозії знижується до 2,820036 г/(м²·год). За умов температури 30 °С цей показник становить всього 0,320234 г/(м²·год).

Корозійна агресивність суттєво залежить від мінералізації води.

Після заміни дистильованої води на водопровідну, ми спостерігаємо збільшення показника мінералізації води, це приведено у табл. 1. Після закінчення всіх дослідів з тими самими концентраціями солей, але вже у водопровідній воді показники швидкості корозії зросли до 4,71243 г/(м²·год). Ці показники перевищують отриманні данні по дистильованій воді в 1,67 раз. А зі підвищенням ще і сольової складової розчину (100 г/дм³ NaCl) швидкість корозії сталі зростає до 5,510204 г/(м²·год).

Наступним етапом роботи було встановлення впливу алкілімідазолінів на корозійну агресивність нафтовмісних водних розчинів (Р-1, Р-2, Р-3, Р-3*, Р-4, Р-5) з різними робочими концентраціями (0–50 мг/дм³) (рис. 1).

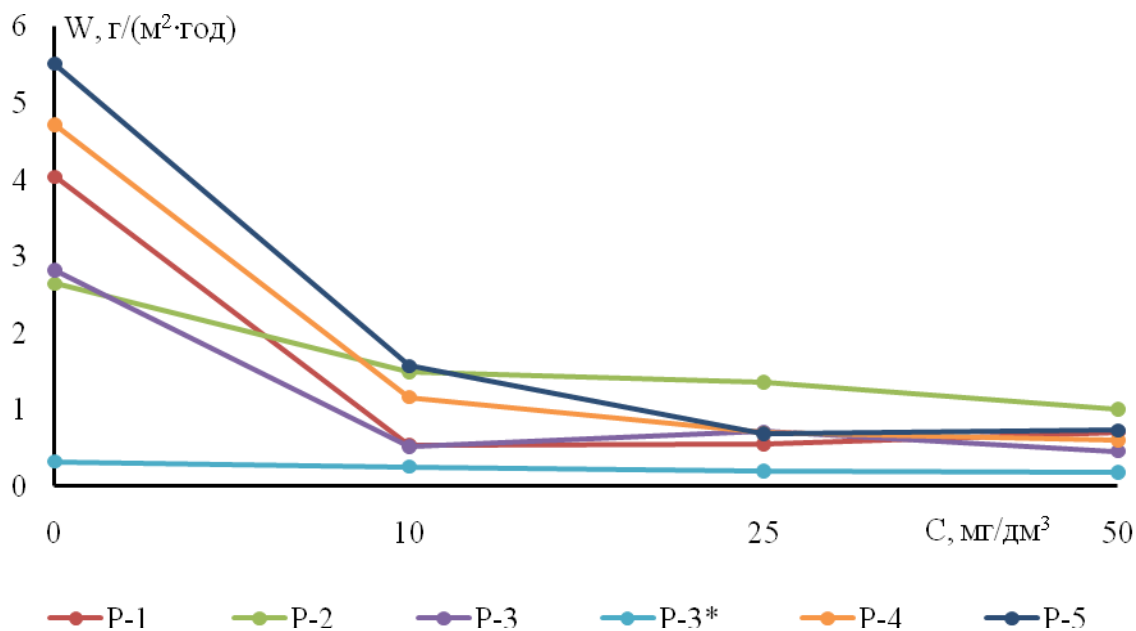


Рис. 1. Залежність швидкості корозії сталі 20 від складу вихідного розчину Р-1–Р-5 (табл. 1) та концентрації алкілімідазолінів при температурі 80 °С

Агресивність вихідного середовища є основною причиною зменшення інтенсивності швидкості корозії металу, це видно з рис. 1. Чим більша агресивність середовища, тим вищий прояв ефективності алкілімідазолінів.

Під час розгляду найагресивнішого середовища (Р-5) було зафіксовано, що при концентрації 0 мг/дм³ швидкість корозії дорівнює 5,510204 г/(м²·год), після збільшення концентрації до 25 мг/дм³ показник швидкості корозії зменшився до 0,68323 г/(м²·год). Присутність нафти у розчині впливає на природне зменшення вихідної агресивності води. Вихідна швидкість корозії нафтовмісного розчину становить 2,820036 г/(м²·год). Зменшення швидкості корозії до 0,51948 г/(м²·год) відбувається у разі застосування алкілімідазолінів з концентрацією 10 мг/дм³ при температурі 80 °С. Вихідна швидкість при температурі 30 °С і концентрації інгібітора 25 мг/дм³ зовсім невелика (0,320234 г/(м²·год)), а в разі застосування алкілімідазолінів вона практично не змінюється і становить 0,196878 г/(м²·год).

Щоб підвищити ефективність алкілімідазолінів було розроблено композиції на їх основі. В роботі проводились визначення ефективності композицій алкілімідазолінів+бензотриазол у різних співвідношеннях компонентів. Обраховані результати коефіцієнту гальмування (K_f) та ступеню захисту від корозії (Z) занесені до табл. 2.

Таблиця 2

Залежності коефіцієнту гальмування (K_f) та ступеню захисту від корозії (Z) сталі 20 від хімічного складу водних розчинів та композицій при температурі 80 °С

Тип розчину	Реагент	Швидкість корозії, W , г/(м ² ·год)	Коефіцієнт гальмування, K_z	Ступінь захисту, Z , %
Р-1	—	4,035251	—	—
	10 мг/дм ³ алкілімідазолінів	0,538033	7,50	86,67
	25 мг/дм ³ алкілімідазолінів	0,547310	7,37	86,43
	50 мг/дм ³ алкілімідазолінів	0,705009	5,72	82,52
	25 мг/дм ³ бензтриазол	2,404614	1,68	40,41
	10 мг/дм ³ алкілімідазолінів 10 мг/дм ³ бензтриазол	1,892393	2,13	53,10
	25 мг/дм ³ алкілімідазолінів 25 мг/дм ³ бензтриазол	1,512059	2,67	62,53
	50 мг/дм ³ алкілімідазолінів 50 мг/дм ³ бензтриазол	1,512059	2,65	62,32
Р-2	—	2,643785	—	—
	10 мг/дм ³ алкілімідазолінів	1,493506	1,77	43,519
	25 мг/дм ³ алкілімідазолінів	1,354360	1,95	48,77
	50 мг/дм ³ алкілімідазолінів	1,066790	2,48	59,65
Р-3	—	2,820036	—	—
	10 мг/дм ³ алкілімідазолінів	0,51948	5,43	87,58
	25 мг/дм ³ алкілімідазолінів	0,71429	3,95	74,67

	50 мг/дм ³ алкілімідазолінів	0,45455	6,20	83,88
	25 мг/дм ³ алкілпіридинів	2,814410	1,01	0,216
	25 мг/дм ³ алкілімідазолінів 25 мг/дм ³ алкілпіридинів	0,825190	3,42	70,74
P-3*	—	0,320234	—	—
	10 мг/дм ³ алкілімідазолінів	0,253128	1,27	20,96
	25 мг/дм ³ алкілімідазолінів	0,196878	1,63	38,52
	50 мг/дм ³ алкілімідазолінів	0,183555	1,75	42,68
	25 мг/дм ³ бензтриазолу	0,234099	1,37	26,90
	50 мг/дм ³ бензтриазолу	0,215692	1,49	32,65
P-4	—	4,71243	—	—
	10 мг/дм ³ алкілімідазолінів	1,159555	4,06	75,39
	+25 мг/дм ³ алкілімідазолінів	0,695733	6,77	85,24
	+50 мг/дм ³ алкілімідазолінів	0,602968	7,82	87,21
	+25 мг/дм ³ бензтриазолу	2,502218	1,88	46,90
	+50 мг/дм ³ бензтриазолу	1,748004	2,70	62,91
P-5	—	5,510204	—	—
	25 мг/дм ³ алкілімідазолінів	0,683230	8,07	87,60
	25 мг/дм ³ бензтриазол	1,889973	2,92	65,70
	10 мг/дм ³ алкілімідазолінів 10 мг/дм ³ Бензтриазол	0,630798	8,74	88,55
	25 мг/дм ³	0,575139	9,58	89,56

	алкілімідазолінів 25 мг/дм ³ бензтриазол			
	50 мг/дм ³ алкілімідазолінів 50 мг/дм ³ бензтриазол	0,575139	9,58	89,56

Примітка: * – температура розчину 30 °С

Мінералізовані розчини, до складу яких входить хлорид натрію, є дуже агресивними щодо корозії металу, це видно з отриманих результатів, що приведені у табл. 2. Під час використання алкілімідазолінів в якості інгібіторів корозії сталі відбувається захист металу. При концентрації інгібітора 10 мг/дм³ спостерігається максимальний захисний ефект із ступенем захисту від корозії - 86,67 %. При збільшенні концентрації алкілімідазоліну до 50 мг/дм³ ступінь захисту від корозії знизився до 82,52 %. Бензтриазол – менш дієвий інгібітор, якщо порівнювати з алкілімідазолами. Так, при його концентрації 25 мг/дм³ ступінь захисту від корозії становить всього 40,41 %. Підвищення ступеню захисту від корозії не відбувається у випадку композицій на основі алкілімідазолінів та бензтриазолу. Значення показника ступеню захисту від корозії залишаються приблизно усередненими, як було показано по окремим компонентам.

При порівнянні мінералізованої води, в якій присутній сульфат натрію (Р-2) з розчином Р-1, менша агресивність спостерігається у другому випадку. Проте і ефект застосування алкілімідазолінів в даному випадку значно менший. При концентраціях інгібітора на рівні 10–50 мг/дм³ ступінь захисту від корозії знаходиться в діапазоні 43–60 %.

Агресивність нафтовмісних мінералізованих розчинів (Р-3) в порівнянні з розчинами без нафти (Р-1) має менші показники. Однак швидкість корозії, як видно з табл. 1 в таких розчинах всеодно висока. Алкілімідазолини в нафтовмісних розчинах зумовлюють захист металу від корозії.

Виначено, що оптимальнішою дозою інгібітора є 10 мг/дм³ (Z=81,58 %). При подальших збільшеннях концентрації підвищення ступеню захисту від корозії сталі 20 не відбувається. Під час використання алкілпіридинів у нафтовмісних середовищах з метою інгібування коррозії металів був досягнений нульовий ефект коефіцієнт гальмування склав 1,01.

Наявність алкілпіридинів в композиції з алкілімідазолами (25 мг/дм³ і 25 мг/дм³ відповідно) до покращення захисного ефекту не призвело. Ступінь захисту від корозії має практично такі ж показники, як і при застосуванні чистих алкілімідазолінів (25 мг/дм³) і складає 70,74 %.

Так само суттєвого захисного ефекту в нафтовмісному середовищі не мають композиції з алкілімідазолами та бензтриазолом. Так, коефіцієнт гальмування

для даних інгібіторів в концентраціях 10–50 мг/дм³ знаходиться в межах 1,27–1,75. Збільшення значень даного показника є характерним для алкілімідазолінів, з ступенем захисту від корозії на рівні 20,96–42,68 %. Швидкість корозії металу підвищується в умовах збільшення мінералізації води (Р-4, Р-5), за таких жорстких умов високий ступінь захисту сталі від корозії забезпечують алкілімідазоліни та бензтриазол.

Алкілімідазоліни з концентраціями 10, 25, 50 мг/дм³ мають показники коефіцієнту гальмування на рівні 4,06, 6,77, 7,81 відповідно, що відповідає ступеню захисту 75,39, 85,24, 87,21 %.

Ефективність бензтриазолу у ролі інгібітора значно менша. Його тах ефект ($Z=62,91$ %) досягається при дозі бензтриазолу 50 мг/дм³.

Збільшення концентрації солей в розчині підвищує захисний ефект, і при концентрації 25 мг/дм³ для алкілімідазолінів ступінь захисту підвищується до 87,60 %, а для бензтриазолу – до 65,70 %.

У випадку комплексної дії алкілімідазолінів та бензтриазолу в умовах жорстких мінералізованих нафтовмісних вод при температурі 80 °С досягається високий показник захисту металу від корозії. В композиціях зі співвідношенням реагентів (10+10) мг/дм³, (25+25) мг/дм³, (50+50) мг/дм³ коефіцієнт гальмування становить 8,74–9,58, що відповідає ступеню захисту від корозії 88,55–89,56 %.

В роботі також запропоновані дослідження по визначенню ефективності композицій для зниження корозійної агресивності вод при використанні в якості нафтопродукту петролейного ефіру (нафтовий ефір, масло Шервуда). Це суміш легких аліфатичних вуглеводнів (пентанів і гексанів), яка отримується з супутніх нафтових газів і легких фракцій нафти. Результати по визначенню ефективності запропонованих інгібіторів наведено в табл. 3.

Як видно з табл. 3, під час підвищення температури з 30 °С до 80 °С швидкість корозії в мінералізованому розчині з ефіром зростає в 10 разів – з 0,311353 г/(м²·год) до 3,089054 г/(м²·год).

Додаткова агресивність викликана наявністю сульфідів у розчині. При температурі 30 °С і концентрації сульфїту натрію 5 г/дм³ швидкість корозії складає 0,4204 г/(м²·год). Зумовлено це тим, що петролейний ефір є легкою речовиною з невисокою температурою випаровування.

При використанні алкілімідазолінів з концентрації 50 мг/дм³ за температурних умов 30 °С у якості інгібітора, показник ступеню захисту від корозії незначний і становить усього 31,379 %. У випадку досліду з температурою 80 °С відбувається зникнення захисного ефекту ($W=4,369202$ г/(м²·год)). Це зумовлено тим, що при високих температурах гідрофобна захисна плівка на поверхні металу дуже легко руйнується.

Сам інгібітор не в змозі створювати захисну плівку, але з легкістю видаляє дану суміш вуглеводнів з поверхні сталі при нагріванні. Інгібуючий ефект розчину з присутнім сульфїтом натрію і температурою 30 °С проявляє себе

краще за рахунок зв'язування кисню сульфїт-аніонами. При цьому ступінь захисту від корозії складає 45,305 %.

Таблиця 3

Залежність ступеню захисту від корозії сталі 20 від кількісного та якісного складу вихідного розчину та інгібітора, температури ($t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (94 години), $t=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5 годин))

Модельний розчин	Реагент	Температура, t , $^{\circ}\text{C}$	Швидкість корозії, W , $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	Коефіцієнт гальмування, K_z	Ступінь захисту, Z , %
<p>77 см^3 мінералізованої води:</p> <ul style="list-style-type: none"> – дистильована вода; – $30\text{ г}/\text{дм}^3\text{ NaCl}$; – $3\text{ г}/\text{дм}^3\text{ CH}_3\text{COOH}$ <p>23 см^3 ефіру петроїйного</p>	–	30	0,311353	–	–
	–	80	3,089054	–	–
	<p>$50\text{ мг}/\text{дм}^3$ алкілімідазоліні в</p>	30	0,213654	1,457	31,379
		80	4,369202	<1	–
	<p>$50\text{ мг}/\text{дм}^3$ алкілпіридинів</p>	30	0,383393	<1	–
		80	7,1872223	<1	–
<p>77 см^3 мінералізованої води:</p> <ul style="list-style-type: none"> – дистильована вода; – $30\text{ г}/\text{дм}^3\text{ NaCl}$; – $3\text{ г}/\text{дм}^3\text{ CH}_3\text{COOH}$; – $5\text{ г}/\text{дм}^3\text{ Na}_2\text{SO}_3$ <p>23 см^3 ефіру петроїйного</p>	–	30	0,4204	–	–
	<p>$50\text{ мг}/\text{дм}^3$ алкілімідазоліні в</p>		0,229937	1,828	45,305
	<p>$50\text{ мг}/\text{дм}^3$ алкілпіридинів</p>		0,328129	1,281	21,948

Застосування алкілпіридинів (50 мг/дм³) в якості інгібіторів корозії сталі не має ефективних показників (табл. 1), результат його застосування має зворотній ефект— збільшення корозії металу. Зовсім незначний результат зафіксовано лише в присутності сульфату натрію при температурі 30 °С. Ступінь захисту становить в даному випадку 21,948 %.

7. SWOT-аналіз результатів дослідження

Strengths. Перспективність використання інгібіторів актуально не тільки у нафтопереробці, але і для захисту обладнання та трубопроводів від корозії у середовищах з підвищеною мінералізацією. В присутності нафти та нафтопродуктів у значних концентраціях завдяки адсорбції імідазолінових азотмістких кілець на металі відбувається гідрофобізація його поверхні за рахунок вуглеводневих радикалів імідазолінів. Завдяки цьому на металі утворюється міцна вуглеводна плівка, що і є захистом від корозії. Можна відзначити гарну розчинність алкілімідазолінів як у водних середовищах, так і в нафтопродуктах. Причиною цієї переваги є гідрофільна та гідрофобна складова їхніх молекул.

Weaknesses. Інгібітори на основі алкілімідазолінів є ефектими, але недолік в них все ж таки присутній— це відносно велика собівартість. Така собівартість спровокована основним компонентом їх синтезу— поліетиленполіаміном, що на сьогоднішній день в Україні не виробляється. Саме через це їх ринкова ціна є завищеною.

Opportunities. Використовуючи інгібітори корозії сталі на основі алкілімідазолінів досягається значний ефект захисту нафтопроводів і водопроводів від руйнування. Слід врахувати, що нафтопроводах завжди присутні домішки мінералізованої води, а у водопроводах, крім високомінералізованих вод присутні домішки нафти. Зниження собівартості в процесі виробництва алкілімідазолінів можливе, якщо замінити синтетичні карбонові кислоти на рослинні оливи, або відходи виробництв — кислоти талового масла.

Threats. Під час зимового періоду трубопроводи, що транспортують нафту попадають під вплив пониженої температури навколишнього середовища. Оскільки по трубах проходить транспортування нафти або мінералізованої води, то існує загроза значного загустіння або взагалі замерзання імідазолінів при довгочасному перебуванні на неопалювальних складах. Для запобігання цьому їх необхідно використовувати у вигляді 40–50 % розчинів у керосині.

8. Висновки

7. Проаналізовано композиції різного водно-нафто-мінерального складу, визначено її корозійну агресивність. Композиції з нафтою мають менший показник корозійної агресивності, ніж мінералізовані водні розчини.

Концентрація солей впливає на швидкість корозії мінералізованих вод, межі коливання становлять: 4,035251–5,510204 г/(м²·год). У випадку нафтовмісних емульсій швидкість корозії має значення: 2,820036 г/(м²·год). Присутність сульфіту натрію впливає на зниження корозійної активності мінералізованих водних розчинів ($W=2,643785$ г/(м²·год)).

8. Встановлено, що створення інгібіторів на основі алкілімідазоліну характеризується високою ефективністю захисту сталі від корозії у мінералізованих водно-нафтових емульсіях при температурах 30 °С–80 °С. При концентраціях 10–50 мг/дм³ ступінь захисту сягає від 82 до 86 %. Ефективність використання бензотриазолу була відносно невеликою.

9. Показано, що інгібітори на основі алкілімідазоліну у водно-органічних емульсіях на основі мінералізованої води та петролейного ефіру ефективні лише за невисоких температур. При температурі 30 °С ступінь захисту від корозії становить 31,379–45,305 %. При підвищених температурах, через високу летючість петролейного ефіру, захисна адсорбційна плівка на поверхні сталі не формується, як результат – відсутність захисного ефекту.

Література

1. New inhibitors of corrosion and depositions of sediments for water circulation systems / Gomelya N. D., Shabliy T. A., Trohymenko A. G., Shuryberko M. M. // *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2017. Vol. 39, Issue 2. P. 92–96.
2. Сучасні методи кондиціонування та очистки води в промисловості. Монографія / Гомеля М. Д., Радовенчик В. М., Шаблій Т. О. К.: Графіка, 2007. 168 с.
3. Модифікація карбонатно-накипних осадів для захисту від корозії теплообмінної поверхні / Пагер С. М., Герасименко Ю. С. // *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля*. 2013. № 13. С. 54–65.
4. Переработка и утилизация нефтесодержащих отходов: монография. 2-е изд. испр. и доп. / Соколов Л. И. М.: Инфра-Инженерия, 2017. 160 с.
5. Источники нефтесодержащих вод / Злыднев Н. Н., Еськин А. А., Ткач Н. С. // *Технические науки – от теории к практике: сб. ст. по матер. XXXVI междунар. науч.-практ. конф.* Новосибирск: СибАК, 2014. № 7(32).
6. Corrosion inhibition of N80 steel simulated in an oil field acidification environment / Du J., Guo J., Zhao L., Chen Y., Liu C., Meng X. // *International Journal of Electrochemical Science*. 2018. Vol. 13, Issue 6. P. 5810–5823.
7. Mill scale corrosion and prevention in carbon steel heat exchanger / Sharma P., Roy H. // *High temperature materials and processes*. 2015. Vol. 34, Issue 6. P. 571–576.
8. Calcium alginate gel capsules loaded with inhibitor for corrosion protection of downhole tube in oilfields / Wang L., Zhang C., Xie H., Sun W., Chen X., Wang X., Yang Z., Liu G. // *Corrosion Science*. 2015. Vol. 90. P. 522–528.

9. Evaluation of ferrous carbonate/iron oxides scaling risk under high temperature in the absence and presence of scale inhibitors / Yang C., Huang J., Guraieb P., Tomson R. C. // Proceedings – SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. The Woodlands; United States; 13–15 April 2015. Vol. 2. P. 1080–1092.

10. Corrosion inhibition of heat exchanger tubing material (titanium) in MSF desalination plants in acid cleaning solution using aromatic nitro compounds / Deyab M. A. // Desalination. 2018. Vol. 439. P. 73–79.

11. Synthesis and Characterization of Modified Aliphatic Polycarbonates as Environmentally Friendly Oilfield Scale Inhibitors / Mady M. F., Charoensumran P., Ajiro H., Kelland M. A. // Energy and Fuels. 2018. Vol. 32, Issue 6. P. 6746–6755.

References

12. Gomelya, N. D., Shabliy, T. A., Trohymenko, A. G., Shuryberko, M. M. (2017). New inhibitors of corrosion and depositions of sediments for water circulation systems. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 39 (2), 92–96.

13. Gomelya, M. D., Radovenchyk, V. M., Shabliy, T. O. (2007). *Suchasni metody kondytsionuvannia ta ochystky vody v promyslovosti*. Kyiv: Hrafika, 168.

14. Paher, S. M., Herasymenko, Yu. S. (2013). Modyfikatsiia karbonatno-nakypnykh osadiv dlia zakhystu vid korozii teploobminnoi poverkhni. *Visnyk Skhidnoukrainskoho natsionalnoho universytetu imeni Volodymyra Dalia*, 13, 54–65.

15. Sokolov, L. Y. (2017). *Pererabotka y utylyzatsiya neftesoderzhashchykh otkhodov*. Ed. 2. Moscow: Ynfra-Ynzheneryia, 160.

16. Zlydnev, N. N., Eskyn, A. A., Tkach, N. S. (2014). Ystochnyky neftesoderzhashchykh vod. *Tekhnicheskye nauky – ot teoryi k praktyke: sb. st. po mater. XXXVI mezhdunar. nauch.-prakt. Konf*, 7 (32). Novosybyrsk: SybAK.

17. Du, J., Guo, J., Zhao, L., Chen, Y., Liu, C., Meng, X. (2018). Corrosion inhibition of N80 steel simulated in an oil field acidification environment. *International Journal of Electrochemical Science*, 13 (6), 5810–5823.

18. Sharma, P., Roy, H. (2015). Mill scale corrosion and prevention in carbon steel heat exchanger. *High temperature materials and processes*, 34 (6), 571–576.

19. Wang, L., Zhang, C., Xie, H., Sun, W., Chen, X., Wang, X., Yang, Z., Liu, G. (2015). Calcium alginate gel capsules loaded with inhibitor for corrosion protection of downhole tube in oilfields. *Corrosion Science*, 90, 522–528.

20. Yang, C., Huang, J., Guraieb, P., Tomson, R.C. (2015). Evaluation of ferrous carbonate/iron oxides scaling risk under high temperature in the absence and presence of scale inhibitors. *Proceedings – SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. The Woodlands; United States*, 2, 1080–1092.

21. Deyab, M. A. (2018). Corrosion inhibition of heat exchanger tubing material (titanium) in MSF desalination plants in acid cleaning solution using aromatic nitro compounds. *Desalination*, 439, 73–79.

22. Mady, M. F., Charoensumran, P., Ajiro, H., Kelland, M. A. (2018). Synthesis and characterization of modified aliphatic polycarbonates as environmentally friendly oilfield scale inhibitors. *Energy and Fuels*, 32, 6, 6746–6755.

Анотація та ключові слова для англійського перекладу

Об'єктом дослідження є екологічно безпечні системи в нафтовидобувній та нафтопереробній промисловості. Всі стадії нафтокористування – видобування-переробка-використання – супроводжуються забрудненням довкілля. Суттєві забруднення виникають при видобуванні, транспортуванні та розливі нафти, скиді стічних вод, спалюванні та зберіганні нафтових відходів. Через наявність агресивних складових у складі нафтовмісних мінералізованих вод зростає швидкість корозії металевих конструкцій, що призводить до швидкого руйнування обладнання та трубопроводів. Тому одним з першочергових завдань є захист металевих конструкцій від корозії у нафті та водонафтових емульсіях.

В роботі проведено оцінку агресивності водних розчинів різного нафто-мінерального складу при температурі 80 °С. Показано, що мінералізовані водні розчини є більш корозійно агресивними, аніж їх композиції з нафтою. Розроблено композиції для зниження корозійної агресивності нафтовмісних вод та визначено їх ефективність. Результати досліджень вказують, що інгібітор на основі алкілімідазоліну забезпечує високу ефективність захисту сталі від корозії при температурах від 30 °С до 80 °С. Ступінь захисту при дозах 10–50 мг/дм³ сягає 82–86 %. Композиції на основі алкілімідазоліну ефективні у водно-органічних емульсіях на основі мінералізованої води та петролейного ефіру лише за невисоких температур. При підвищених температурах, за рахунок високої летючості петролейного ефіру, формування захисної адсорбційної плівки на поверхні сталі не відбувається.

В разі застосування інгібіторів корозії сталі на основі алкілімідазолінів можливо досягти високої ефективності захисту від руйнування як нафтопроводів, де, крім нафти, завжди присутні домішки мінералізованої води, так і водопроводів, де у високомінералізованих водах присутні домішки нафти. Перевагою алкілімідазолінів є те, що за рахунок гідрофільної та гідрофобної складових їхніх молекул вони добре розчиняються як у нафтопродуктах, так і у водному середовищі.

Ключові слова: *нафтовмісні води, корозія металу, інгібітор корозії, швидкість корозії, алкілімідазолін.*

Шуриберко Марія Михайлівна

Аспірант

Кафедра екології та технології рослинних полімерів

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,

пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

E-mail: mashashuryberko@gmail.com

Контактний тел.: +38(097)-856-16-35

Кількість публікацій в загальнодержавних базах даних – 4

Кількість публікацій в міжнародних базах даних – 2

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5283-2069>

Гомеля Микола Дмитрович

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри

Кафедра екології та технології рослинних полімерів

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,

пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

E-mail: m.gomelya@kpi.ua

Контактний тел.: +38(097)-770-75-71

Кількість публікацій в загальнодержавних базах даних – 361

Кількість публікацій в міжнародних базах даних – 30

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1165-7545>

Глущенко Микола Олександрович

Старший викладач

Кафедра управління діями підрозділів із засобами військового зв'язку

Національна академія Національної гвардії України,

Майдан Захисників України, 3, м. Харків, Україна, 61001

E-mail: gluschenko4@ukr.net

Контактний тел.: +38067-57-57-250

Кількість статей в загальнодержавних базах даних: 5

Кількість статей в міжнародних базах даних: 0

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3448-0965>

Оверченко Тетяна Анатоліївна

Кандидат технічних наук

Кафедра екології та технології рослинних полімерів

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,

пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

E-mail: nezvyskaya@i.ua

Контактний тел.: +38(066)-913-44-02

Кількість публікацій в загальнодержавних базах даних – 11

Кількість публікацій в міжнародних базах даних – 1

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5883-6228>

Чупрова Крістіна Андріївна

Кафедра екології та технології рослинних полімерів

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,

пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

E-mail: istiupro@gmail.com

Контактний тел.: +38(099)-421-46-36

Кількість публікацій в загальнодержавних базах даних – 1

Кількість публікацій в міжнародних базах даних – 0

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4713-3949>

Шуриберко Марія Михайловна

Аспирант

Кафедра экологии и технологии растительных полимеров

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»,

пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056

E-mail: mashashuryberko@gmail.com

Контактный тел.: +38(097)-856-16-35

Количество публикаций в общегосударственных базах данных – 4

Количество публикаций в международных базах данных – 2

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5283-2069>

Гомеля Николай Дмитриевич

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой

Кафедра экологии и технологии растительных полимеров

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»,

пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056

E-mail: m.gomelya@kpi.ua

Контактный тел.: 38(097)-770-75-71

Количество публикаций в общегосударственных базах данных – 361

Количество публикаций в международных базах данных – 30

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1165-7545>

Глущенко Николай Александрович

Старший преподаватель

Кафедра управления действиями подразделений со средствами военной связи

Национальная академия Национальной гвардии Украины,

Площадь Защитников Украины, 3, г. Харьков, Украина, 61001

E-mail: gluschenko4@ukr.net

Контактный тел.: + 38067-57-57-250

Количество статей в общегосударственных базах данных: 5
Количество статей в международных базах данных: 0
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3448-0965>

Оверченко Татьяна Анатольевна

Кандидат технических наук

Кафедра экологии и технологии растительных полимеров

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»,

пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056

E-mail: nezvyskaya@i.ua

Контактный тел.: +38(066)-913-44-02

Количество публикаций в общегосударственных базах данных – 11

Количество публикаций в международных базах данных – 1

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5883-6228>

Чупрова Кристина Андреевна

Кафедра экологии и технологии растительных полимеров

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»,

пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056

E-mail: istiupro@gmail.com

Контактный тел.: +38(099)-421-46-36

Количество публикаций в общегосударственных базах данных – 1

Количество публикаций в международных базах данных – 0

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4713-3949>

Shuryberko Mariia

Postgraduate Student

Department of Ecology and Plant Polymers Technology

National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»,
37, Peremohy ave., Kyiv, Ukraine, 03056

E-mail: mashashuryberko@gmail.com

Contact tel.: +38(097)-856-16-35

The number of articles in national databases – 4

The number of articles in international databases – 2

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5283-2069>

Gomelya Mykola

Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Department

Department of Ecology and Plant Polymers Technology

National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»,

37, Peremohy ave., Kyiv, Ukraine, 03056
E-mail: m.gomelya@kpi.ua
Contact tel.: +38(097)-770-75-71
The number of articles in national databases – 361
The number of articles in international databases – 30
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1165-7545>

Gluchenko Nikola

Senior Lecturer
Department of Operations Management Units with Military Communications Facilities
National Academy of National Guard of Ukraine,
3, Sq. Defenders of Ukraine, Kharkiv, Ukraine, 61001
E-mail: gluschenko4@ukr.net
Contact tel.: 067-57-57-250
The number of articles in national databases: 5
The number of articles in international databases: 0
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3448-0965>

Overchenko Tetiana

PhD
Department of Ecology and Plant Polymers Technology
National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»,
37, Peremohy ave., Kyiv, Ukraine, 03056
E-mail: nezvyskaya@i.ua
Contact tel.: +38(066)-913-44-02
The number of articles in national databases – 11
The number of articles in international databases – 1
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5883-6228>

Chuprova Kristina

Department of Ecology and Plant Polymers Technology
National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»,
37, Peremohy ave., Kyiv, Ukraine, 03056
E-mail: istiupro@gmail.com
Contact tel.: +38(099)-421-46-36
The number of articles in national databases – 1
The number of articles in international databases – 0
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4713-3949>

Шаблій Татяна Александровна
Отделение Новой почты №240 (г. Киев, ул. Преображенская, 8Б)
тел.: 066-123-35-42

